

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Paul POIRIER

CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSIQUE DU FLUAGE DES SOLIDES
FLUAGE A HAUTE TEMPERATURE DE MONOCRISTAUX DE CHLORURE DE SODIUM

Soutenue le 19 novembre 1971, devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL

Président

PHILIBERT

ESCAIG

ADDA

Examineurs

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Paul POIRIER

**CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSIQUE DU FLUAGE DES SOLIDES
FLUAGE A HAUTE TEMPERATURE DE MONOCRISTAUX DE CHLORURE DE SODIUM**

Soutenue le 19 novembre 1971, devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL

Président

PHILIBERT

ESCAIG

Examineurs

ADDA



REMERCIEMENTS

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur J. FRIEDEL qui a suivi ce travail dès son début, me faisant profiter aux moments opportuns de ses conseils et de ses critiques et qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je ne saurais trop remercier le Docteur Y. ADDA, Chef de la Section de Recherches de Métallurgie Physique à Saclay où ce travail a été effectué dans des conditions exceptionnellement agréables ; il a manifesté un intérêt constant pour cette étude et au cours de nombreuses discussions m'a prodigué suggestions et amicales critiques.

Je remercie vivement le Professeur J. PHILIBERT et le Professeur B. ESCAIG pour les fructueuses discussions que nous avons eues au sujet du fluage en général et de cette étude en particulier, et pour avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier mes collègues, chercheurs et techniciens de la SRMP qui m'ont tous aidé dans de nombreux domaines.

Mes remerciements vont spécialement au Docteur M. BEYELER et Monsieur G. BREBEC qui m'ont tous deux fait bénéficier de leur grande expérience de la diffusion dans les halogénures alcalins et de qui j'ai souvent utilisé les précieuses suggestions.

Je voudrais remercier très vivement Monsieur M. BIBOLE qui m'a apporté l'aide considérable de sa compétence technique depuis la mise au point de la machine jusqu'à la réalisation des expériences.

Enfin je suis très reconnaissant à Madame DUCROS d'avoir dactylographié ce texte avec autant de gentillesse que d'efficacité.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
- INTRODUCTION	1
- <u>CHAPITRE 1</u> - ETUDES ANTERIEURES SUR LE FLUAGE DES CRISTAUX	7
Généralités	7
Fluage des cristaux non métalliques et en particulier de NaCl	9
- <u>CHAPITRE 2</u> - METHODES EXPERIMENTALES	15
Matériau - Eprouvettes	15
Appareil de fluage	16
Examen des éprouvettes fluées	18
Dépouillement des courbes de fluage	21
- <u>CHAPITRE 3</u> - RESULTATS EXPERIMENTAUX	23
Gammes de températures et de contraintes utilisées	23
Aspect macroscopique des éprouvettes après fluage	23
Courbes de fluage	28
Energie d'activation	30
Dépendance de la contrainte	33
Examen de la sous-structure	35
- <u>CHAPITRE 4</u> - DISCUSSION DES RESULTATS	53
Nature de la déformation	53
Interprétation de l'énergie d'activation du fluage	54
Modèles de fluage existants, applicables ou non	63
Mécanisme qualitatif de la formation de la sous-structure	71
Réflexions générales sur le fluage des cristaux	72

- CONCLUSION	79
- ANNEXE - La diffusion dans le chlorure de sodium	81
- BIBLIOGRAPHIE	87

INTRODUCTION

La lecture même du titre de cette étude appelle trois questions :

1 - Pourquoi fluage à haute température ?

Le fluage à haute température est un mode important de déformations des solides et, mises à part ses multiples implications technologiques, il présente une caractéristique générale importante pour la connaissance physique des solides : quelle que soit la nature du cristal, il est presque toujours contrôlé par la montée des dislocations donc par l'autodiffusion d'un ou de plusieurs types de défauts ponctuels. Toute étude particulière du fluage peut donc contribuer à la compréhension du phénomène de fluage en général et à la meilleure connaissance des défauts cristallins, linéaires ou ponctuels.

2 - Pourquoi des monocristaux ?

La première raison du choix des monocristaux comme objet d'étude relève de la méthode cartésienne : les polycristaux étant des agrégats de monocristaux séparés par des joints de grains, on peut espérer simplifier le problème en étudiant d'abord le monocristal élémentaire. On peut ainsi voir l'influence des systèmes de glissement qui disparaît statistiquement dans le polycristal et on se débarrasse provisoirement de l'effet des joints de grains. Il se trouve de plus, fort à propos, que les expériences sur les polycristaux ont montré que l'influence de la taille de grains et des joints de grains était très faible et peu significative si les grains ne sont pas très fins.

Enfin, sur un monocristal de taille raisonnable on peut conduire des investigations systématiques, à l'échelle de l'éprouvette, sur la sous structure dont les relations avec la vitesse de fluage sont aussi peu étudiées qu'elles sont universellement reconnues.

3 - Pourquoi du chlorure de sodium ?

Le chlorure de sodium est le prototype de la structure cristalline qui porte son nom. Celle-ci comprend un grand nombre d'oxydes réfractaires dont la connaissance du comportement

en fluage est d'un intérêt évident.

Il est également important pour la compréhension générale des mécanismes de fluage de recueillir le plus d'informations possible sur des corps autres que les métaux, les plus étudiés jusqu'à présent.

Dans cette optique, le chlorure de sodium présente des avantages appréciables :

- On peut se procurer à bon marché des monocristaux de grande pureté que l'on peut doper à volonté en impuretés choisies.
- La préparation des éprouvettes par clivage est facile.
- Le point de fusion n'est pas trop élevé (801°C).
- Enfin, la technique de révélation des points d'émergence des dislocations par figures d'attaque est parfaitement au point.

Il n'est pas non plus sans intérêt de rappeler qu'il existe au sein de l'écorce terrestre des dômes de sel d'importance non négligeable et que les géologues se sont de longue date intéressés au fluage du sel gemme ou halite.

CHAPITRE 1

ETUDES ANTERIEURES SUR LE FLUAGE DES CRISTAUX

1 - Généralités

Le corpus d'observations sur le fluage à haute température des cristaux, surtout métalliques, est considérable, il a fait l'objet récemment d'excellentes revues et tentatives de corrélation [1] [2]. Nous ne rappelons ici que les trois points principaux :

- L'énergie d'activation du fluage à des températures supérieures à la moitié de la température de fusion est le plus souvent voisine d'une énergie d'activation d'autodiffusion.
- La vitesse de fluage augmente rapidement avec la contrainte et on peut, la plupart du temps, ajuster sa variation à une loi du type $\dot{\epsilon} = A \sigma^n$ où n prend des valeurs allant de 1 à 7 suivant les conditions expérimentales et les cristaux étudiés.
- Le fluage s'accompagne toujours de la formation d'une sous-structure constituée de sous-grains désorientés.

La vitesse de déformation en fluage à haute température apparaît donc comme gouvernée par l'autodiffusion et on peut distinguer deux cas :

- 1 - La déformation elle-même est due au transport de matière par diffusion lacunaire entre défauts cristallins.

Ce type de déformation est représenté par le fluage "Herring Nabarro" [3] : le cas idéal est celui d'un monocristal parallélépipédique sans autres sources ni puits de lacunes que les surfaces. Si ce monocristal est soumis à une compression $-\sigma$ sur deux faces opposées F_1 et à une traction σ sur deux faces perpendiculaires aux premières, F_2 , on augmente l'énergie de formation des lacunes sur F_1 de la quantité $\sigma \Omega$ et on la diminue de $\sigma \Omega$ sur F_2 (Ω = volume atomique). Il en résulte un gradient de concentration de lacunes $\frac{2 \sigma \Omega}{k T d}$ (d = dimension caractéristique du cristal) et un flux de lacunes de F_2 vers F_1 , c'est-à-dire un flux d'atomes de F_1 vers F_2 , qui provoque une déformation de l'échantillon dans le sens des sollicitations.

L'équation de Fick de la diffusion amène alors à la relation :

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{\sigma \Omega}{k T} \frac{D}{d^2} \quad (D = \text{coefficient d'autodiffusion})$$

Cette loi de variation linéaire de la vitesse de fluage avec la contrainte a été vérifiée dans le cas de polycristaux à grains très fins pour des températures voisines du point de fusion. Le rôle de sources et puits de lacunes est alors rempli par les joints de grains et d représente la taille des grains.

Le fluage par diffusion a été également prévu lorsque les sources et puits de lacunes sont les sous-joints [4] [7] ou même les dislocations isolées [5]. On peut dire alors qu'il y a fluage par montée pure de dislocations, la montée contrôlant la vitesse de fluage mais étant aussi responsable de la déformation.

NABARRO [5] a proposé un modèle où la déformation est provoquée par le mouvement de montée les unes vers les autres de dislocations régulièrement arrangées dans un cristal. Il obtient une expression de $\dot{\epsilon}$ dépendant de σ à la puissance 3

$$\dot{\epsilon} = \beta \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2 \frac{\sigma \Omega D}{k T}$$

2 - La déformation est essentiellement due au glissement des dislocations, mais c'est la montée de celles-ci qui (sans contribuer en moyenne à la déformation) permet la poursuite du glissement et donc contrôle la vitesse de fluage.

Il existe deux types de modèles récents :

- Les modèles dérivés de celui de NIX et BARRETT [6] pour qui le fluage est causé par le glissement des dislocations vis. Celles-ci sont gênées dans leur mouvement par le traînage des crans coins qui ne peuvent suivre la dislocation qu'en montant. La vitesse de fluage serait donc la vitesse limite imposée par la vitesse de montée des crans.

- Les modèles qui admettent que les sources de Franck Read émettent des dislocations qui glissent rapidement entre des obstacles mais se bloquent sur ceux-ci. La contrainte en retour arrête le fonctionnement de la source. La source ne peut être réactivée et le glissement ne peut se poursuivre que si les dislocations franchissent les obstacles par montée ou bien si les obstacles formés par une configuration donnée de dislocations disparaissent eux-mêmes par montée de celles-ci [7] [8] [9]. Le plus populaire de ces modèles est celui de WEERTMAN [7] : les parties coin des dislocations émises par des sources dans des plans de glissement voisins se bloquent mutuellement en formant des empilements relachés ou des multipoles. C'est la montée des dislocations coin les unes vers les autres qui annihile les obstacles. WEERTMAN arrive à une loi en $\sigma^{4,5}$.

$$\dot{\epsilon} = \gamma \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^{3,5} \frac{\sigma \Omega}{k T} D$$

Une façon de voir assez voisine de celle-ci est celle qui reprend les idées de BAILEY [10], à savoir que le fluage stationnaire est dû à la compétition entre un durcissement provoqué par la présence dans le cristal de nombreuses dislocations qui créent une contrainte interne et une restauration due à l'annihilation des dislocations par montée qui débloque les sources. On s'intéresse alors au taux de production ou d'annihilation des dislocations plus

qu'à leur vitesse. BLUM [11] a récemment proposé un modèle où la vitesse de fluage est fixée par le taux d'annihilation des dislocations dans les parois de cellules de la sous-structure de fluage (ici aussi, bien sûr, l'annihilation se fait par montée), il obtient une loi de la forme

$$\dot{\epsilon} = \delta \sigma^4 D$$

2 - Fluage des cristaux non métalliques et en particulier de NaCl

Les résultats que l'on a pu trouver dans la littérature sont résumés dans les tableaux I, II et III.

On indique la valeur de l'exposant de contrainte n si les auteurs ont ajusté leurs résultats sur $\dot{\epsilon} = A \sigma^n$.

On mentionne la comparaison faite par les auteurs, de l'énergie d'activation de fluage Q_f avec les valeurs connues à l'époque de l'énergie d'activation Q_D des différentes espèces.

TABEAU I

Fluage du chlorure de sodium

M = Monocristal P = Polycristal	Sollicitation	Domaine de T en T/T _f	n	Q _f eV	Remarques Modèle proposé	Référence
M	Compression	0, 83 - 0, 95		3, 6	$\dot{\epsilon} = B \exp (C \sqrt{\sigma})$	Christy (1956) [12]
M	Compression	0, 75 - 0, 95	6	2, 65	$Q_f \simeq Q_D$ Modèle de trainage de crans sur vis	Ilchner et al. (1963) [13]
M	Traction	0, 95 - 0, 98	3, 8-4, 2		Modèle de Weertman	Geguzin et al. (1964) [14]
P	Compression	0, 28 - 0, 53		0, 54 → 1, 3		Le Comte (1965) [15]
P	Flexion	0, 94	1		$Q_f \simeq Q_D Cl^-$ Modèle de Herring-Nabarro	Kingery et al. (1965) [16]
M	Compression	0, 78 - 1, 0	4	2, 53	$Q_f \simeq Q_D Cl^-$ Modèle de Weertman	Blum et al. (1967) [17]
P	Compression	0, 60 - 0, 75 0, 75 - 0, 95	5	1, 6	$Q_f \simeq Q_D$ dans les dislocations $Q_f \simeq Q_D Cl^-$	Burke (1968) [18]
M	Compression	0, 50 - 0, 98	4	1 → 3	$Q_f \simeq Q_D$ dans les domaines intrinsèques ou extrinsèques suivant la pureté	Schuch et al. (1970) [19]
M	Traction	0, 63 - 0, 81		2, 75	$Q_f \simeq Q_D Cl^-$ à $\sigma = 0$ dépend de σ	Betekhtin et al. (1970) [20]
M	Traction sous pression hydrostatique	0, 28 - 0, 72	7	1, 44		Carter et al. (1970) [21]

TABLEAU II

Fluage des cristaux ioniques

Cristal	Sollicitation	Domaine de T en T/T _f	n	Q _f eV	Remarques Modèle proposé	Références
Ag Br (M)	Compression	0,81 - 0,97		3	$\dot{\epsilon} = B \exp (C \sqrt{\sigma})$ Modèle de Mott	Christy (1954) [22]
Na Br (M)	Compression	0,85 - 1,0		3,6	$\dot{\epsilon} = B \exp (C \sqrt{\sigma})$	Christy (1956) [12]
K Cl (M)	Traction	0,93 - 0,98	3, 8-4, 2		Modèle de Weertman	Geguzin et al. (1964) [14]
K Cl (M)	Traction	0,7 - 0,92		2,3	Q _f dépend de σ	Betekhtin et al. (1970) [20]
Li F (P)	Compression	0,52 - 0,74	7-8	2,2	Q _f $\sim$ Q _D Cl ⁻ Modèle de Weertman	Cropper et al. (1968) [23]
Li F (M)	Compression	0,8 - 0,9	3, 4-4	2,9	Q _f $\sim$ Q _D Cl ⁻ , Weertman	Cropper (1971) [24]
Li F (M)	Compression	0,78 - 0,87		1,5		Brown et al. (1971) [25]
Li F (M)	Compression	0,96 - 0,99		3,9	Faible densité de dislocations Q _f = Q glissement des dis- locations	Coghlan et al. (1971) [26]
Li F (M)	Traction	0,7 - 0,92 0,6 - 0,7		2,3 3,2		Betekhtin et al. (1970) [20]
Al ₂ O ₃ (M)	Traction	0,9	4, 5-5	7,8	Q _f $\sim$ Q _D O ²⁻ , Weertman	Chang (1960) [27]
BeO (P)	Compression	0,6 - 0,7	1	4,15	Q _f $\sim$ Q _D Be ²⁺ , Herring Nabarro	Vanderwoort et al. (1963) [28]
BeO (P)	Flexion	0,6 - 0,7	1	4,3	Q _f $\sim$ Q _D O ²⁻ , Herring Nabarro	Barmore et al. (1965) [29]
FeO (M)	Compression	0,73 - 0,95	4	3,4	Q _f $\sim$ Q _D O ²⁻	Ilischner et al. (1964) [30]
MgO (P)	Compression	0,47 - 0,5	1	3,2	Q _f $\sim$ Q _D Mg ²⁺ , Herring Nabarro	Vasilos et al. (1964) [31]

TABLEAU II (suite)

Cristal	Sollicitation	Domaine de T en T/T _f	n	Q _f eV	Remarques Modèle proposé	Références
MgO (M)	Flexion	0,56 - 0,64	4-7	3, 5 → 7	Q _f dépend de la stoechiométrie = Q _D de divers domaines Weertman ?	Cummerow (1963) [32]
MgO (M)	Flexion	0,42 - 0,62	3	5, 8	Weertman	Rothwell et al. (1965) [33]
MgO (P)	Compression		3, 3	2, 2	Nabarro, 1967	Langdon et al. (1970) [34]
TiO ₂ (M)	Compression	0,5 - 0,62	1, 9	2, 9 → 1, 4	Q _f dépend de la stoechiométrie = Q _D de divers domaines	Hirthe et al. (1963) [35]
TiO ₂ (M)	Flexion	0,65 - 0,72		4, 0 → 7, 7	Q _f varie suivant la pureté et l'atmosphère = Q _D divers domaines ε = B exp (C σ)	Farb et al. (1965) [36]
UO ₂ (M)	Flexion	0,58 - 0,70	3, 3	5, 1		Armstrong et al. (1966)[37]
UO ₂ (P)	Flexion		1	2, 4	Q _f = Q _D U ⁴⁺ Herring Nabarro	Armstrong et al. (1963)[38]
Al ₂ O ₃ (M)	Compression	0,7 - 0,85		5, 7 → 4, 4	Q _f = f (σ) Glissement basal contrôlé par Cross-Slip ou Peierls	Bertolotti et al. (1971) [93]

Cristal	Structure	Domaine de T en T/T _f	n	Q _f eV	Remarques Modèle proposé	Références
PbS (M)	Semi-cond. Type Na Cl	0,68 - 0,85	4-7	2,9 → 2,3 1,7 → 2,3	Avec excès de porteurs n (Pb ⁺) Avec excès de porteurs p (S ⁻)	Seltzer (1967) [39] (1968) [40]
Zr C (M)	Type Na Cl	0,55 - 0,75	5	4,8	Q _f ≈ Q _D carbone	Lee et al. (1969) [94]
Ge (M)	Semi-cond. Cub. diam.	0,88 - 1,0		4,5	Interaction avec les sous-joints ε = B exp (C σ)	Myshlyaev et al. (1971) [41]
Ge (M)	"	0,72 - 0,8		3,5	Q _f = Q _D	Brown et al. (1971) [25]
Si (M)	"	0,85 - 1,0	3	2,4	Q _f = Q _D	Reppich et al. (1964) [42]
Si (M)	"	0,85 - 1,0		5,6	ε = B exp (C σ)	Myshlyaev et al. (1971) [43]
H ₂ O	Glace (Hex)	0,8	3-5	1,25	Q _f = Q _D Weertman	Tabor et al. (1970) [44]
Adamantane	Crist. Mol.			1,5	Q _f = Q _D	Corke et al. (1968) [45]
Biphenyl	"	0,95 - 0,99	5,1	1,46	Q _f = Q _D Weertman	Corke et al. (1971) [46]
Naphtalène	"	0,95 - 0,99	5,3	1,36	Q _f = Q _D Weertman	"
Acide pivalique	"	0,9 - 0,95	4,9	1	Q _f = Q _D Weertman	Hawthorne et al. (1970) [47]
Hexaméthyléthane	"	~ 0,9	5,6	0,85	"	"
Cyclohexane	"	~ 0,9		0,55	"	"
Succinonitrile	"	0,89 - 0,97	4,2-5,4	0,60	"	"
Camphène	"	~ 0,9	5	1,08 → 0,53	Q _f dépend de la pureté	"

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

1 - Matériau

Le chlorure de sodium utilisé a été fourni par Harshaw Chemie sous forme de cubes monocristallins de 2,5 cm d'arête, clivés suivant les plans $\{100\}$.

Ce matériau est annoncé par le fabricant comme étant "très pur". On a déterminé la concentration en cations divalents par absorption atomique et par analyse chimique (*). Par les deux méthodes on trouve une teneur en ions divalents (Ca^{++} , Mg^{++}) d'environ 10 ppm at. Par ailleurs, on a déterminé sur le même matériau la température de transition entre les domaines de conductivité ionique extrinsèque et intrinsèque [47]. Cette température est de 498°C ce qui correspond bien à une teneur d'environ 10 ppm en cations divalents.

2 - Eprouvettes

Les éprouvettes étaient des prismes à base carrée ayant pour faces des plans $\{100\}$, de dimensions 5 x 5 x 12 mm ; leur hauteur, parallèlement à l'axe de compression était donc supérieure à deux fois l'arête de la base.

Les éprouvettes ont été taillées par clivage et recuites 24 heures à 795°C (Point de fusion 801°C) dans des ampoules de quartz remplies d'argon pur, puis refroidies à la vitesse de 1°C/min.

On obtient ainsi une structure polygonisée à blocs d'environ 1 mm de large. La densité de dislocations à l'intérieur des blocs, mesurée par figures d'attaque, est de l'ordre de 2×10^4 disloc./cm².

- Préparation d'éprouvettes dopées

Une série d'expériences a été faite avec des éprouvettes de NaCl très chargées en cations divalents Sr^{++} . Ces éprouvettes ont été préparées par une méthode de diffusion déjà utilisée par BENIERE [48].

(*) Analyses effectuées par la Section de Chimie Analytique Appliquée du C.E.A.

On a déposé sur chacune des 4 faces latérales d'une éprouvette de Na Cl pur, une goutte d'une solution à 21 g/litre de chlorure de strontium SrCl_2 dans l'alcool méthylique pur. Après séchage sous un épiradiateur on obtient une couche mince de dépôt. Le traitement de diffusion a été effectué en ampoule de quartz remplie d'argon, à 780°C pendant 1 mois, dans un four muni d'un manchon de cuivre.

La masse de chlorure de strontium déposée a été calculée pour obtenir une concentration homogène de 400 ppm atomiques après diffusion à coeur.

La solution de l'équation de Fick pour le cas d'une couche mince de dépôt à la surface d'une plaque d'épaisseur finie 1 [49] permet de calculer le degré d'homogénéité après le traitement de diffusion.

En prenant pour 1 la demi-largeur des éprouvettes (2,5 mm) et pour le coefficient de diffusion de Sr dans Na Cl à 780°C $D = 1,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [48], on trouve que la concentration au milieu de l'échantillon au bout d'un mois $C(1, t)$ est $C(1, t) = 0,96 C(0, t)$, où $C(0, t)$ est la concentration en surface au bout d'un mois.

On voit qu'en utilisant l'ion strontium dont la diffusivité est élevée, un recuit de 1 mois à 780°C suffit en principe à assurer une bonne homogénéité.

Après le recuit de diffusion, un échantillon a été découpé en trois tranches parallèlement aux grandes surfaces et analysé.

On a obtenu les concentrations suivantes pour les deux séries :

$452,6 \pm 9,0 \text{ ppm Sr}^{++}$		$551,0 \pm 11,0 \text{ ppm Sr}^{++}$
$415,6 \pm 8,2$	et	$559,0 \pm 11,0$
$416,3 \pm 8,2$		$517,5 \pm 10,0$

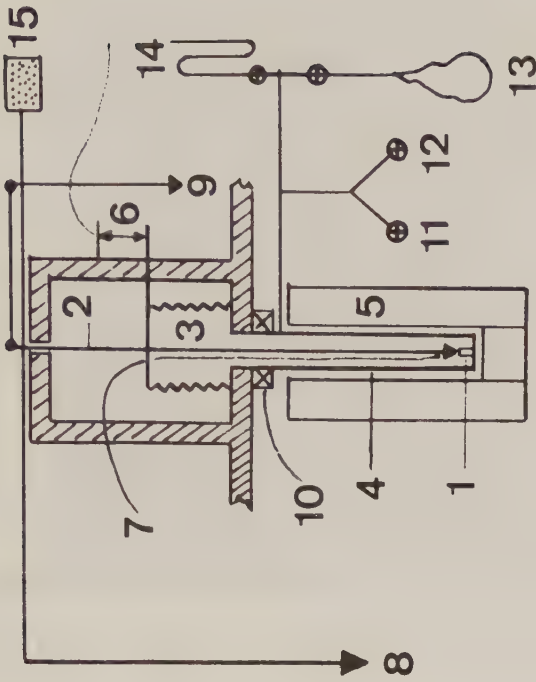
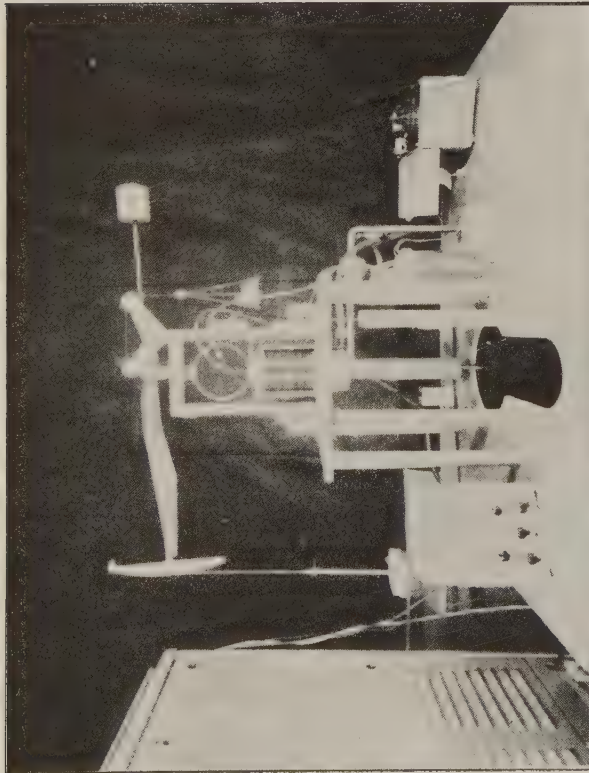
Les deux premières valeurs correspondent aux deux tranches latérales et la troisième à la tranche du milieu.

On voit que l'homogénéité est assez satisfaisante. La concentration obtenue est inférieure à la limite de solubilité de SrCl_2 dans Na Cl à 780°C mais supérieure à la limite à l'ambiante : les échantillons dopés, trempés depuis 780°C restent clairs, mais si le refroidissement est lent les échantillons deviennent laiteux par diffusion Tyndall sur les précipités.

3 - Appareil de fluage

L'appareil de fluage en compression est schématisé sur la figure 1.

L'éprouvette repose sur une pastille d'alumine polie, elle est comprimée par une tige munie à son extrémité d'une pastille d'alumine et à laquelle est appliquée la charge par l'intermédiaire d'un bras de levier. L'éprouvette et la tige de compression sont placées dans un tube laboratoire à l'intérieur d'un four Adamel vertical. Les parties métalliques sont en Inconel afin de résister au fluage et à la corrosion. Les expériences sont effectuées en atmosphère d'argon pur et l'étanchéité de l'enceinte est assurée par un soufflet métallique Calorstat extrêmement souple.



- 1 Eprouvette
- 2 Tige poussoir
- 3 Soufflet
- 4 Tube laboratoire
- 5 Four

- 6 Capteur
- 7 Thermocouple
- 8 Charge
- 9 Equilibrage
- 10 Réfrigérant

- 11 Argon
- 12 Vide
- 13 Vessie
- 14 Manomètre
- 15 Contrepoids

Figure 1 - Appareil de fluage

La charge, appliquée en bout de levier, consiste en poids marqués. La contrainte appliquée est maintenue constante en ajoutant à intervalles réguliers au cours de la déformation des incréments de charge calculés pour tenir compte de l'augmentation de surface des plans de glissement.

De nombreuses précautions sont prises pour que les frottements soient réduits au minimum et pour que la charge connue appliquée en bout de levier soit intégralement transmise à l'éprouvette (une variation de charge appliquée de 1 g est sensible au niveau de l'éprouvette).

- Tous les axes tournants ou coulissants sont munis de roulements à billes protégés de la poussière.

- L'enceinte est mise en communication pendant les expériences avec une vessie en baudruche. Ainsi la pression intérieure reste toujours exactement égale à la pression atmosphérique au lieu d'augmenter à mesure que le volume de l'enceinte diminue. On évite par là que la charge sur l'éprouvette ne diminue au cours de la déformation.

- La force de rappel élastique du soufflet augmente lorsque celui-ci se comprime. La variation a été mesurée et on en tient compte dans le calcul des charges additionnelles destinées à maintenir la contrainte constante.

- Enfin, le poids de l'équipage de compression et la force de rappel du soufflet sont exactement équilibrés avant chaque expérience avec les plateaux de compression au contact des faces de l'éprouvette. Il n'y a donc aucune déformation parasite avant le début de la mise en charge.

La température est mesurée au moyen de deux thermocouples coaxiaux Soderlind Pt - Pt Rh, avec une soudure froide à température constante. Un manchon de cuivre placé autour de l'éprouvette assure une bonne homogénéité de la température. La température enregistrée sur un enregistreur MECI reste constante à mieux de 0,3°C pendant une expérience.

L'allongement, négatif, de l'éprouvette est mesuré par un transformateur linéaire variable différentiel TESA et enregistré. La sensibilité sur la mesure de l'allongement est de 1 μm .

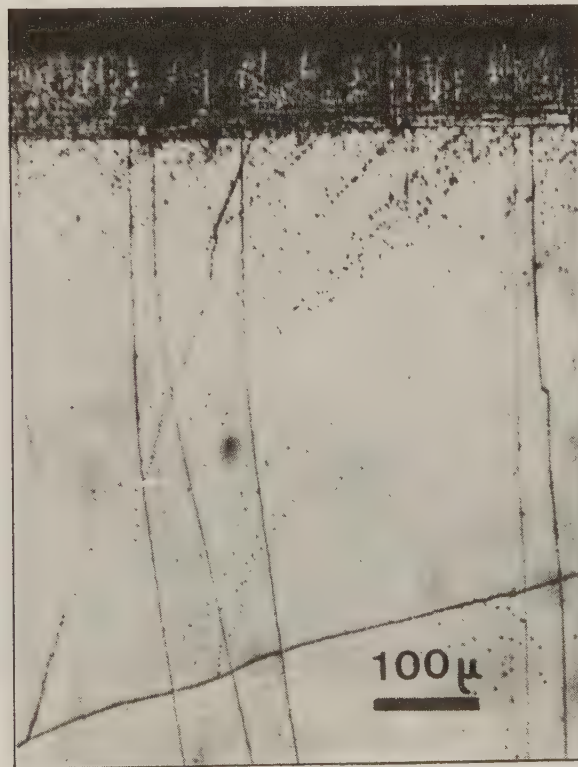
4 - Examen des éprouvettes fluées

A la fin de l'expérience de fluage, les éprouvettes sont brutalement refroidies à la température ambiante par immersion du tube laboratoire dans l'eau, afin de tremper les configurations de dislocations. Elles sont ensuite photographiées puis clivées par le milieu dans le sens de la longueur.

Les structures de dislocations à l'intérieur du cristal sont examinées sur les faces $\{100\}$ fraîches de clivage, à l'aide de la technique des figures d'attaque : les échantillons sont agités pendant 30 s. dans une solution à 4 g/l de perchlorure de fer FeCl_3 dans l'acide acétique glacial, rincés à l'acétone et séchés à l'air comprimé [66]. On obtient ainsi des puits pyramidaux d'environ 2 μm d'arête, très bien définis. La correspondance avec les points d'émergence des dislocations a été prouvée en vérifiant l'identité de la distribution des puits sur les deux



Figures d'attaque sur les 2 faces correspondantes d'un clivage.



recuit clivé

Figures d'attaque sur un échantillon recuit 24 h à 795°C. On remarque en haut la zone écrouie sur 100 μ par le clivage.

Figure 2



Rosette de figures d'attaque provoquée par une indentation.



Paroi de dislocation en Y.

Figure 3

faces en regard d'un clivage (figure 2), ainsi que par la révélation de bandes de glissement dans les directions $\langle 110 \rangle$, de rosettes et de sous-joints (figures 2, 3).

On a vérifié que le fait de cliver les échantillons flués n'introduisait de dommages que sur une profondeur de $100 \mu\text{m}$ (figure 2) ce qui ne perturbe donc pas l'observation des structures de fluage dans la majeure partie de l'échantillon.

Pour compléter nos informations sur la sous structure nous avons fait un diagramme de Berg Barrett sur l'autre moitié de chaque éprouvette fluée en utilisant la reflexion 200 (figure 4). Afin d'obtenir le meilleur contraste, on a utilisé la radiation K_{α} du chrome en éliminant K_{β} par un filtre en vanadium.

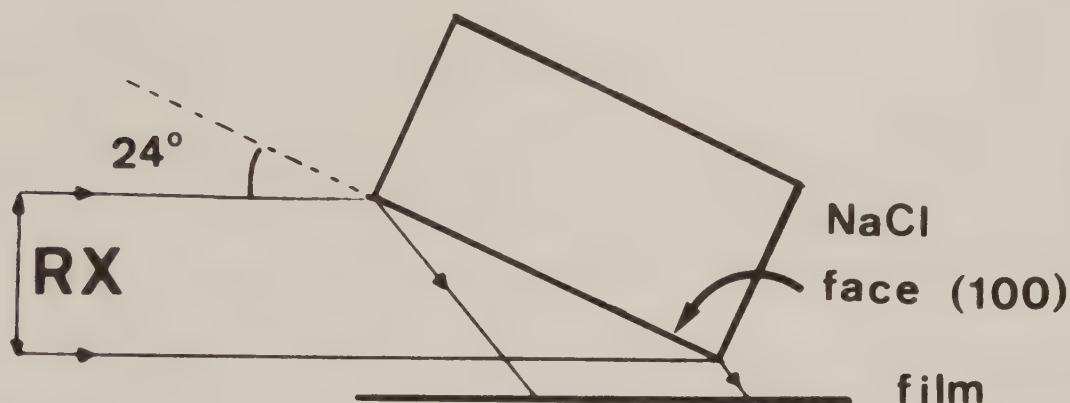


Figure 4 - Schéma du dispositif de Berg-Barrett utilisé

La technique expérimentale n'a pas été suffisamment raffinée pour que l'on puisse faire des analyses de vecteurs de Burgers par contraste d'extinction ; par contre, nous avons pu mettre en évidence de façon satisfaisante les blocs en contraste de désorientation [51], observer leur forme et mesurer leurs dimensions moyennes.

5 - Dépouillement des courbes de fluage

A la fin de chaque expérience on est en possession d'une courbe donnant l'allongement négatif de l'éprouvette en fonction du temps.

On calcule point par point la déformation rationnelle :

$$\epsilon = \int_{l_0}^{l_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_1}{l_0} = \ln (1 - \epsilon_0)$$

avec $\epsilon_0 = \frac{dl}{l_0}$ déformation rapportée à la longueur initiale. On reporte la courbe $\epsilon = f(t)$ sur un papier millimétré et on détermine graphiquement la vitesse de fluage $\dot{\epsilon}$.

La précision de lecture sur dl étant de $1 \mu\text{m}$ et la longueur de l'échantillon d'environ 1 cm , on peut déterminer des différences $\Delta\epsilon$ de l'ordre de 10^{-4} et la précision sur $\dot{\epsilon}$ est de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} lorsque le régime est quasi-permanent sur plus de 15 minutes.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Gammes de températures et de contraintes utilisées

On a effectué des expériences de fluage à des températures comprises entre 460°C ($0,68 T_f$) et 795°C ($0,99 T_f$), pour des contraintes allant de 10 g/mm^2 à 140 g/mm^2 . Ces expériences exploratoires ont permis de caractériser l'allure des courbes de fluage, la déformation macroscopique et la sous-structure des éprouvettes dans un large domaine de température et de contrainte.

Par la suite, l'étude quantitative du fluage a été limitée au domaine des températures les plus élevées entre 750°C ($0,95 T_f$) et 795°C ($0,99 T_f$). La charge sur l'éprouvette doit alors nécessairement être faible pour obtenir un fluage qui ne soit pas exagérément rapide ; on a donc travaillé avec des contraintes constantes de $\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$ et $\sigma = 20 \text{ g/mm}^2$.

2 - Aspect macroscopique des éprouvettes après fluage

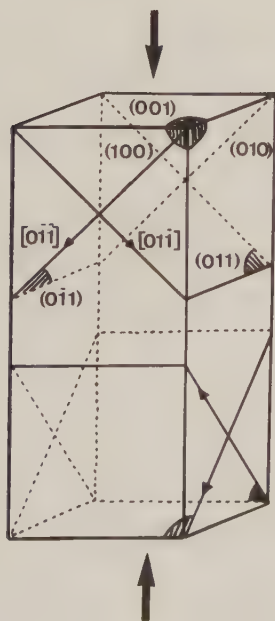


Figure 5 - Géométrie et cristallographie des éprouvettes utilisées.

Avant fluage, les éprouvettes ont la forme de prismes à base carrée d'arête 5 mm et de hauteur 12 à 13 mm (figure 5).

Les systèmes de glissement attestés du chlorure de sodium sont les systèmes du type $(011) [01\bar{1}]$ [52].

Pour une compression dans le sens de la hauteur de l'éprouvette, 4 plans $\{110\}$ sont susceptibles de glisser, ils sont répartis en deux familles de 2 plans orthogonaux. Ces plans sont à 45° de l'axe de compression et supportent tous la même contrainte maximum de cisaillement.

En fait, au tout début de la déformation on a probablement du glissement sur les 4 systèmes, mais très vite le glissement sur une des familles de plans l'emporte et bloque le glissement sur l'autre :

on obtient toujours une déformation en barillet symétrique sur deux faces opposées, les faces perpendiculaires restant planes ; de plus, les faces de compression gardent leurs dimensions initiales (figure 6).

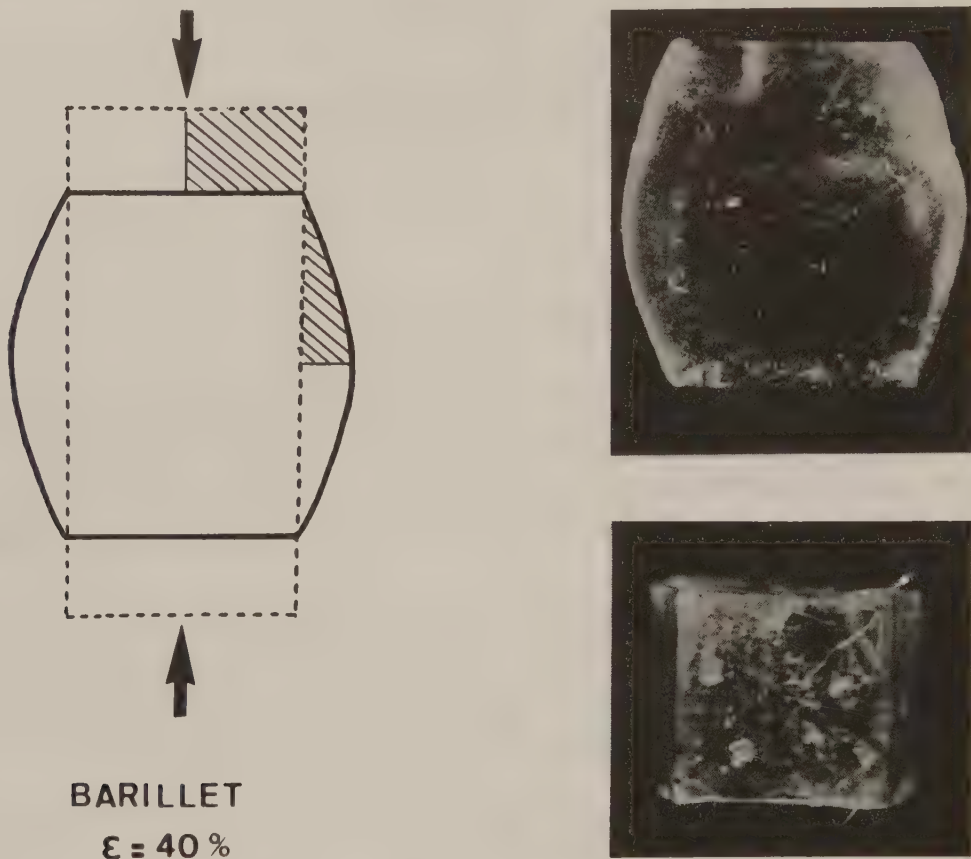


Figure 6 - Profil des éprouvettes après une déformation de 40 %.

On peut rendre compte de ces observations par des considérations géométriques très simples dont il est possible de tirer d'utiles conséquences.

La hauteur des éprouvettes étant très supérieure à l'arête de la base du prisme, le glissement est possible librement en duplex dans les deux bandes à 90° (I) et (II) (figure 7).

On peut approcher par une construction simple le profil final atteint après un tel mode de déformation en duplex.

- Construction géométrique du profil

On construit graphiquement le profil de l'éprouvette pour chaque étape du processus suivant (figure 7) :

- 1 - Dans l'état initial (longueur de l'éprouvette l , arête de la base a), le glissement ne peut se produire librement que dans les bandes (I) et (II) à 45° de l'axe de compression et de largeur $(l - a)$.

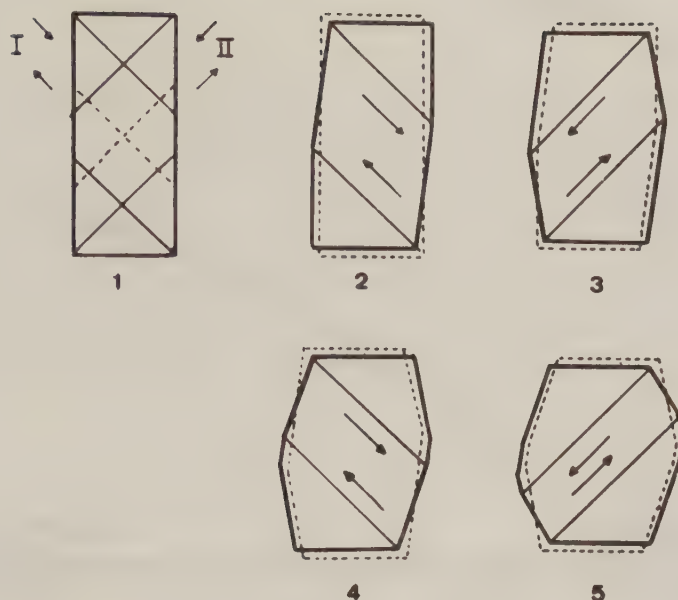


Figure 7 - Construction géométrique du profil de déformation par glissement alterné sur les bandes (I) et (II).

2 - Pour une petite diminution de longueur Δl , on suppose que tout le glissement est concentré dans la bande (I) qui se cisaille de façon homogène. Les régions de profil triangulaire adjacentes aux faces de compression se déplacent rigidement sans déformation.

3 - On diminue à nouveau la longueur de Δl et on suppose cette fois que c'est la bande (II) qui seule se déforme par cisaillement.

On continue le processus (4 - 5 ...) en cisaillement alternativement la bande (I) et la bande (II) pour chaque incrément Δl .

A chaque étape le profil de l'éprouvette reste symétrique par rapport à son centre. En prenant des incréments Δl suffisamment petits on arrive assez rapidement à une bonne approximation de la forme en barillet que doit prendre l'éprouvette par glissement duplex sur deux systèmes de plans $\{110\}$.

Cette construction cesse évidemment d'être valable lorsque la largeur des bandes se réduit à zéro, c'est-à-dire lorsque l devient égal à a .

Cette construction graphique a l'avantage de permettre de déterminer facilement au cours de la déformation l'augmentation d'aire ΔS des plans de glissement. On peut donc tracer, pour une hauteur et une section droite donnée, $\Delta S = f(\Delta l)$ et calculer les augmentations de charge qu'il faudra effectuer périodiquement au cours de la déformation pour maintenir la contrainte résolue constante sur les plans de glissement. On voit (figure 8) que cette courbe est sensiblement différente de la droite que l'on obtiendrait en faisant l'hypothèse courante que l'aire des faces de compression augmente proportionnellement à la diminution de hauteur de l'éprouvette.

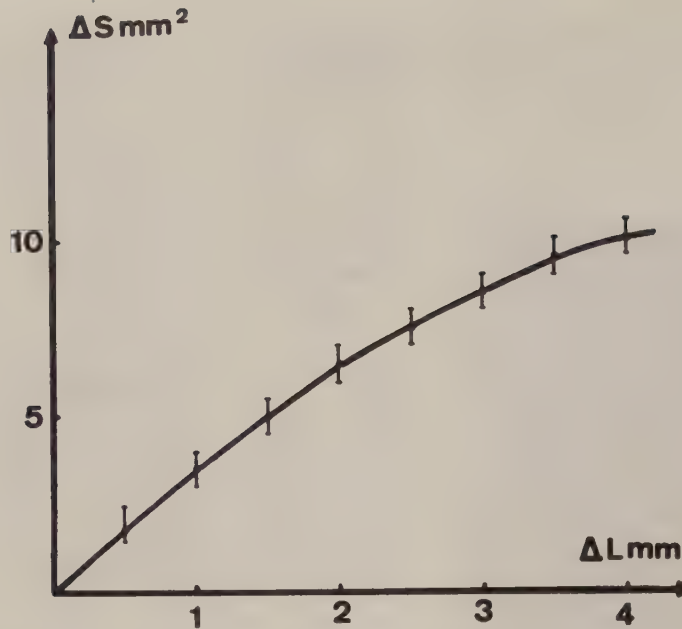


Figure 8 - Courbe donnant l'augmentation de surface ΔS des plans de glissement en fonction de l'allongement (négatif) Δl

- Avantages de la déformation en compression par glissement Duplex

Dans ce type de glissement, les deux systèmes s'équilibrent, les plans ne tournent pas et n'ont pas tendance à s'incurver. Ce point a été vérifié : les clichés de Laue effectuée sur des éprouvettes après fluage montrent une fragmentation des taches due à la polygonisation, mais aucun astérisme. Puisque les plans ne tournent pas, les plateaux de compression ne peuvent évidemment pas gêner leur rotation, comme c'est le cas lorsqu'il n'y a qu'un système de glissement actif.

En outre, comme le montre la construction géométrique, l'aire des faces de compression ne doit pas changer et c'est bien ce que l'on observe expérimentalement. La déformation, dans ce cas, n'a aucune raison d'être gênée par un quelconque frottement entre les plateaux et les faces de compression, comme on le suppose souvent, et il en résulte qu'il est parfaitement inutile d'interposer un lubrifiant entre l'éprouvette et les plateaux. On voit de plus que l'hypothèse fréquemment utilisée [17] d'une augmentation d'aire des faces de compression proportionnelle à la diminution de longueur est en contradiction avec l'expérience.

Nous pensons donc que si la hauteur h des éprouvettes est supérieure à l'arête a de leur base et à condition de se limiter à des déformations d'autant plus faibles que $\frac{h}{a}$ est plus voisin de 1, la déformation en compression par glissement duplex est aussi bonne - et plus facile à réaliser - qu'un essai de traction.

- Résultats

On a comparé le profil d'une éprouvette déformée de 11 % en fluage à 780°C avec le profil obtenu par construction géométrique pour la même déformation, l'accord est satisfaisant. On a ensuite comparé ce même profil avec le profil d'une éprouvette déformée également de 11 % par compression à température ambiante. On voit (figure 9) que le profil de l'éprouvette dont on sait qu'elle s'est déformée par glissement à l'ambiante [52] est superposable au profil de l'éprouvette fluée à très haute température. Ceci nous permet d'ores et déjà de penser que le glissement est responsable de pratiquement toute la déformation en fluage et que la contribution de la montée est négligeable.

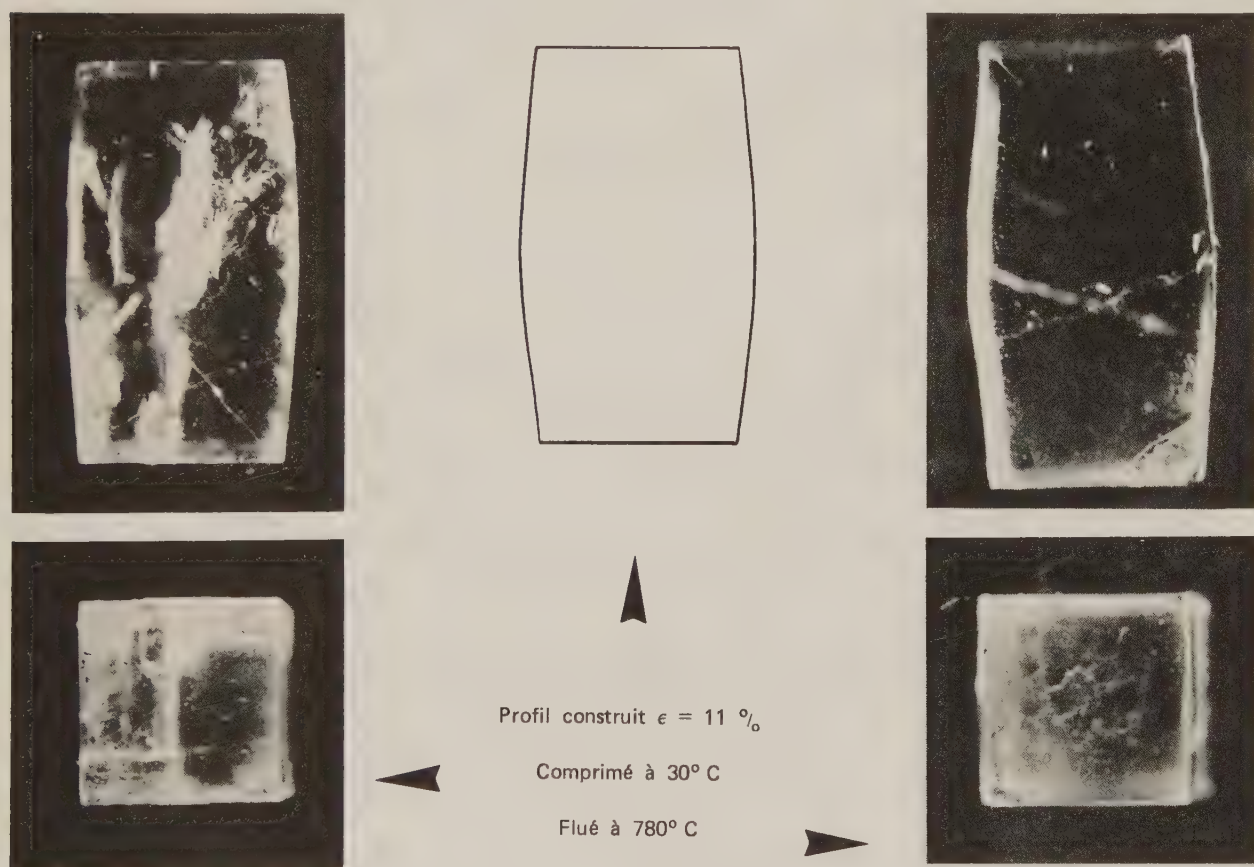


Figure 9 - Comparaison du profil construit géométriquement, avec le profil d'une éprouvette fluée à 780°C et le profil d'une éprouvette comprimée à l'ambiante.

3 - Courbes de fluage

On a reproduit figure 10 quelques courbes de fluage typiques : on voit que le fluage est constamment décéléré et que, même pour les fortes déformations on n'atteint pas à proprement parler de régime stationnaire. Cependant, dans la plupart des cas, si on n'atteint pas trop rapidement une grande déformation, on peut trouver à la fin de la courbe une assez longue région où la vitesse ne varie plus que de façon imperceptible. On considérera alors que le régime de fluage est quasi-stationnaire.

Le fluage primaire suit une loi parabolique de la forme :

$$\epsilon = \epsilon_0 + b t^m$$

m ne dépend pas de la température dans le domaine étudié mais dépend de la contrainte.

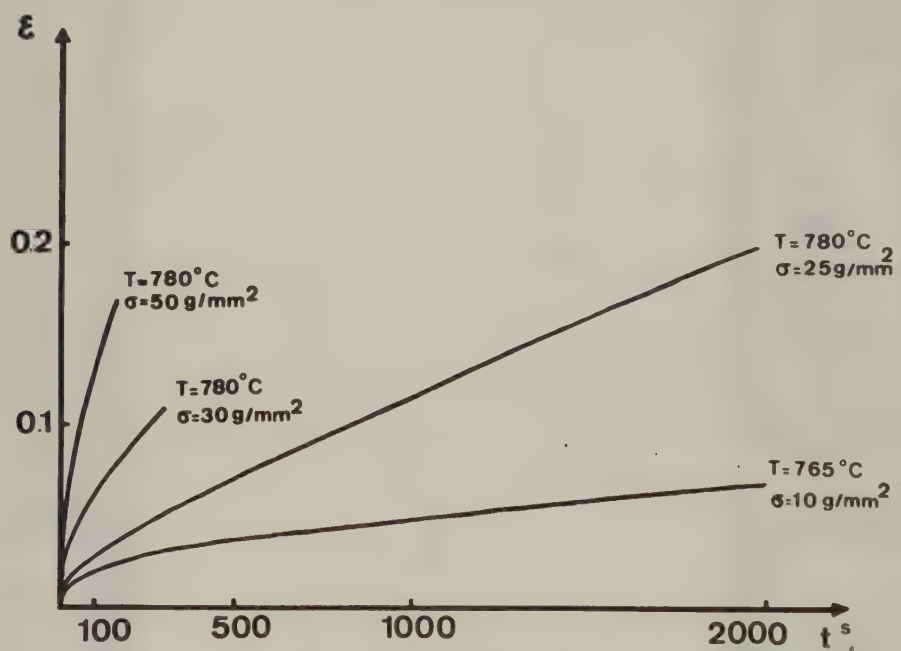


Figure 10 - Courbes de fluage typiques.

Entre 750°C et 790°C on trouve pour :

$\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$	$m = 0,40 \pm 0,03$	(Figure 11)
$\sigma = 20 \text{ g/mm}^2$	$m = 0,65 \pm 0,05$	

Remarquons que CLAUER et al. [53] ont trouvé des valeurs analogues : $0,37 < m < 0,71$ pour le fluage primaire de monocristaux de molybdène.

Il est important de remarquer qu'en général, la reproductibilité des essais était assez mauvaise : pour des échantillons identiques, dans des conditions de température et de contrainte identiques, les valeurs de la vitesse de fluage après un temps donné étaient assez dispersées.

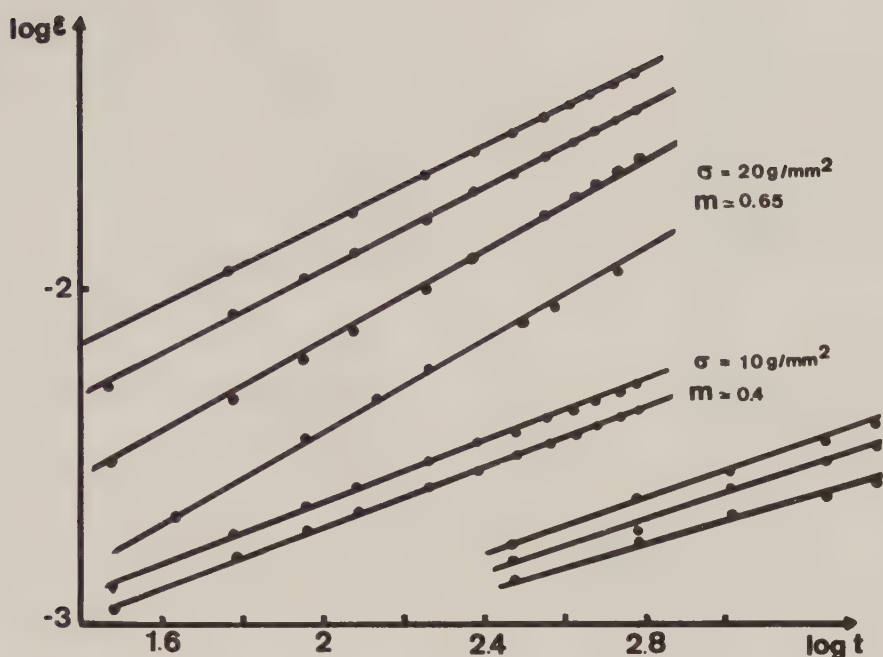


Figure 11 - Courbes $\log \dot{\epsilon}$ en fonction du $\log t$ pour le fluage primaire.

Dans l'espoir d'améliorer la reproductibilité, nous avons apporté des perfectionnements à la machine de fluage (élimination des frottements, meilleur contrôle de la température..) qui n'ont guère diminué la dispersion, mais qui nous ont permis d'enregistrer les courbes de fluage à faible contrainte avec une meilleure sensibilité. On s'est rendu compte en examinant ces courbes que la mauvaise reproductibilité est grande partie intrinsèque et due à ce que la déformation n'est pas très homogène dans les monocristaux.

En effet, on distingue nettement (figure 12) que certaines courbes de fluage sont irrégulières et au lieu de faire passer une seule courbe lisse entre les points, il est plus réaliste d'analyser la courbe en plusieurs segments de fluage primaire ; on a bien entendu, au départ, une région de fluage parabolique décéléré, mais à des instants aléatoires qui peuvent varier d'une expérience à l'autre, on assiste à des redémarrages du fluage primaire : la vitesse augmente brutalement pour diminuer progressivement ensuite ; l'ensemble de la courbe ne peut évidemment pas être reproductible

Ce phénomène reflète sans doute la non-homogénéité de la déformation du monocristal [54] [55] [56]. On verra plus tard que les figures d'attaque montrent bien que la déformation se produit par bandes de glissement. Chaque "événement" de fluage peut être constitué par l'apparition de bandes de glissement déclenchées par des chocs imperceptibles par exemple, on observe alors sur la courbe une accélération, suivie d'une décélération en attendant l'apparition de l'événement" de déformation suivant. En fait des chocs très légers, volontaires, provoquent des accélérations très notables.

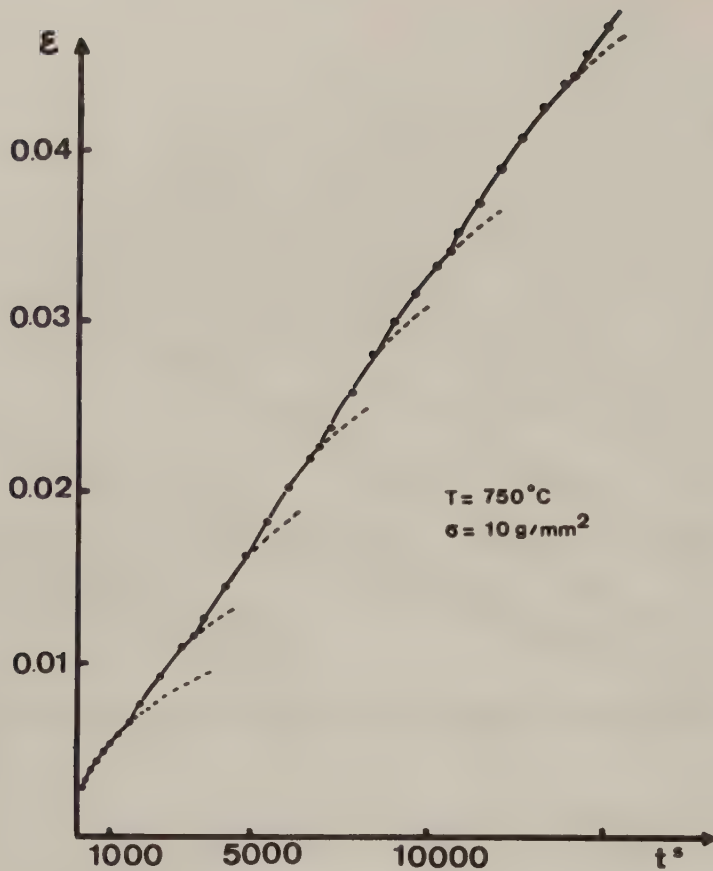


Figure 12 - Courbe de fluage analysée comme une succession de courbes de fluage primaire.

4 - Energie d'activation

1 - Cristaux purs

L'énergie d'activation du fluage est donnée par :

$$Q_f = \frac{\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1}{R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$\dot{\epsilon}_2$ et $\dot{\epsilon}_1$ étant les vitesses de fluage aux températures T_2 et T_1 .

Elle peut être déterminée de deux façons différentes :

- Par sauts de température au cours d'un même essai

On attend que le régime soit quasi-stationnaire pour la température T_1 , on décharge l'éprouvette et on abaisse la température de T_1 à T_2 , lorsque celle-ci est stabilisée, on recharge l'éprouvette et on reprend l'essai de fluage, $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$ sont mesurées sur la courbe.

Cette méthode présente l'avantage que $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$ sont mesurées sur la même éprouvette, donc pour des structures de dislocations en principe identiques. On pourrait objecter que le temps de stabiliser la température à T_2 lors du passage de T_1 à T_2 est loin d'être négligeable devant la durée de l'essai (45 minutes au minimum) et que le séjour de l'éprouvette déchargée à haute température peut modifier la structure des dislocations. Cependant on a vérifié (voir plus loin) que si la sous-structure dépend fortement de la contrainte, elle dépend par contre peu de la température et qu'une sous-structure fabriquée lors du fluage à une contrainte donnée reste stable lors d'un recuit sans charge à haute température. On peut donc raisonnablement admettre que la sous-structure reste la même.

Par contre ce qui limite la reproductibilité de cette mesure est le fait qu'il faut être sûr que l'on a atteint un régime quasi-stationnaire au moment du saut de température et qu'un événement de glissement ne vient pas de créer un redémarrage en primaire. Comme il est assez difficile d'être absolument sûr que cette condition est remplie on a forcément une assez grande dispersion des valeurs de Q_f calculées de cette façon.

Sur neuf essais retenus comme exploitables, de sauts de température entre 780° et 750° pour des contraintes $\sigma < 25 \text{ g/mm}^2$ on trouve une valeur moyenne de l'énergie d'activation

$$Q_f \simeq 2,5 \pm 0,1 \text{ eV}$$

L'énergie d'activation dans ce domaine de température et de contrainte est indépendante de la contrainte.

- Par mesure de la vitesse d'essais de fluage différents

On mesure la vitesse de fluage en régime stationnaire d'éprouvettes différentes lors d'essais à la même contrainte et à des températures différentes. On porte ensuite sur un graphique $\ln \dot{\epsilon}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ et la pente de la droite obtenue est proportionnelle à l'énergie d'activation.

On est évidemment moins sûr avec cette méthode que la sous-structure soit la même pour les différents échantillons et il est difficile de savoir si l'on compare des états analogues. On circonviert d'habitude cette difficulté en comparant les vitesses lorsque l'on a atteint des déformations égales en régime stationnaire par les deux températures.

Mais ici encore, le problème reste de savoir si on a vraiment atteint l'état stationnaire car de toute façon la sous-structure de l'état stationnaire est stable et dépend peu de la déformation.

Il semble par contre que la sous-structure qui s'établit pendant le fluage primaire soit plus sensible au temps de maintien sous charge en température qu'à la valeur de la déformation atteinte : c'est le temps et non la déformation, d'ailleurs faible, qui est le paramètre significatif.

On a donc pris en compte les valeurs $\dot{\epsilon}$ obtenues à des températures différentes pour une contrainte $\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$, à 3 000 secondes et à 6 000 secondes.

On a pu utiliser certaines courbes qui présentaient des accélérations du type de celles représentées figure 12, en extrapolant la courbe de fluage primaire jusqu'à 3 000 secondes ou 6 000 secondes lorsque cette extrapolation pouvait se faire sans difficultés.

Pour 3 000 secondes on est encore en général en fluage primaire, par contre à 6 000 secondes on est en fluage quasi-stationnaire.

Les droites $\ln \dot{\epsilon} - \frac{1}{T}$ fournissent les valeurs suivantes de l'énergie d'activation (figure 13).

3 000 secondes	$Q_1 \simeq 2,9 \text{ eV}$
6 000 secondes	$Q_2 \simeq 2,6 \text{ eV}$

On remarque que la valeur de l'énergie d'activation est plus forte pour le fluage primaire que pour le fluage secondaire.

Si on compare la valeur en régime stationnaire à 6 000 secondes. $Q \simeq 2,6 \text{ eV}$ avec celle obtenue par sauts de température $Q \simeq 2,5 \text{ eV}$, on constate que l'accord est satisfaisant. Compte tenu de la précision assez faible de ces mesures on peut admettre comme valeur de l'énergie d'activation du fluage des cristaux purs

$$Q_f \simeq 2,6 \pm 0,1 \text{ eV}$$

Cette valeur est en excellent accord avec la valeur $Q \sim 2,53 \text{ eV}$ trouvée par BLUM et ILSCHNER [17], d'autant que la méthode de dépouillement de ces auteurs rend illusoire la précision de 0,01 eV qu'ils affichent.

2 - Cristaux dopés

On a effectué sur les cristaux dopés à 450 ppm at. de Sr^{++} , des essais de fluage dans des conditions identiques à celles utilisées pour les cristaux purs.

L'énergie d'activation a été déterminée d'après la pente de la droite $\ln \dot{\epsilon} - \frac{1}{T}$ tracée pour des essais entre 750°C et 780°C pour une contrainte $\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$ (figure 13).

On trouve

$$Q \simeq 2,5 \pm 0,1 \text{ eV}$$

ce qui, à la précision des résultats, est identique à la valeur trouvée pour les cristaux purs.

La dispersion sur les valeurs de $\dot{\epsilon}$ pour un temps de fluage donné est plus forte que pour les cristaux purs. Ceci peut être sans doute relié au fait que les éprouvettes n'ont pas toutes exactement la même teneur en Sr^{++} . On note également qu'à température égale $\dot{\epsilon}$ a tendance à être légèrement plus faible pour les cristaux dopés que pour les cristaux purs.

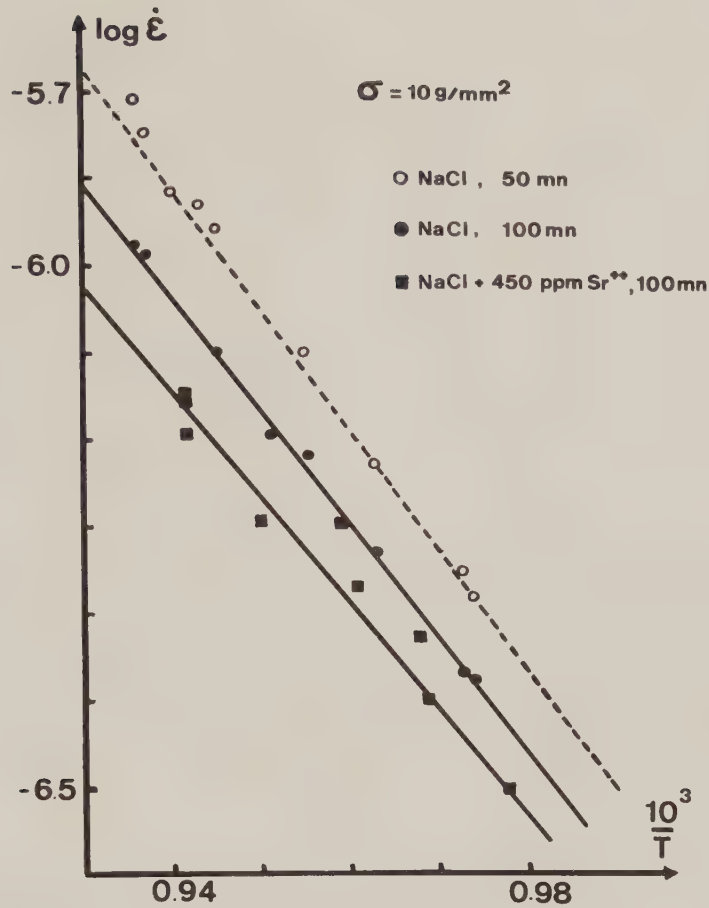


Figure 13 - Diagrammes d'Arrhénus pour le fluage du chlorure de sodium pur et dopé.

5 - Dépendance de la contrainte

Si on porte sur un graphique $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ les valeurs de la vitesse de fluage en régime stationnaire en fonction de la contrainte pour $T = 780^\circ\text{C}$, on trouve que les points s'alignent assez bien sur une droite de pente $n = 4,2 \pm 0,2$ (figure 14).

La vitesse de fluage dépend donc formellement de la contrainte suivant une loi puissance

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^{4,2}$$

On peut aussi déterminer l'exposant n par la technique des sauts de contrainte, en mesurant sur la même éprouvette $\dot{\epsilon}$ en régime stationnaire avant et après une augmentation instantanée de contrainte de σ_1 à σ_2 .

On a alors

$$n = \frac{\Delta \log \dot{\epsilon}}{\Delta \log \sigma} = \frac{\log \dot{\epsilon}_2 - \log \dot{\epsilon}_1}{\log \sigma_2 - \log \sigma_1}$$

avec les mêmes remarques que précédemment concernant la précision de la détermination du régime stationnaire.

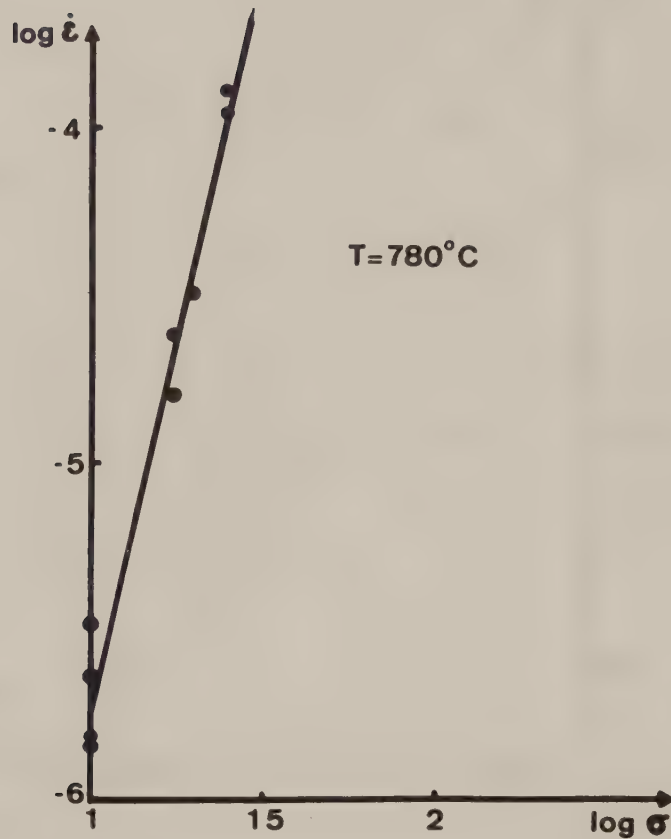


Figure 14 - Courbe $\text{Log } \dot{\epsilon}$ en fonction de $\text{log } \sigma$.

La moyenne de 5 essais à des températures entre 750°C et 790°C et des contraintes inférieures à 25 g/mm^2 donne :

$$n \simeq 5,3 \pm 1$$

La valeur de n trouvée par saut de contrainte est en assez bon accord avec celle trouvée par le diagramme $\text{log } \dot{\epsilon} - \text{log } \sigma$. Cependant, cette dernière valeur représente mieux la moyenne des essais car les sauts de contrainte donnent des valeurs assez dispersées.

On adoptera donc pour l'exposant de la contrainte la valeur :

$$n = 4,2 \pm 0,2$$

On peut calculer facilement à partir de n une valeur de l'aire d'activation A^* du fluage [57] définie par :

$$A^* = \frac{kT}{b} \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma}$$

Si on a $\epsilon \propto \sigma^n$, on en tirera

$$b A^* = k T \frac{n}{\sigma}$$

En prenant $n = 4,2$, $T = 780^\circ\text{C}$ et $\sigma_{\text{moy}} \simeq 20 \text{ g/mm}^2$, il vient

$$A^* \simeq 2\,000\, b^2$$

Mais, il est très difficile d'attribuer un sens physique à cette grandeur.

6 - Examen de la sous-structure

Rappelons que nous avons révélé les points d'émergence des dislocations sur les faces $\{100\}$. On a vu que les éprouvettes recuites 24 heures à 790° avant fluage présentaient une sous-structure de blocs de grande dimension contenant peu de dislocations.

Après fluage dans les diverses conditions de température et de contrainte l'aspect de la sous-structure révélée par les figures d'attaque peut être décrit au moyen d'un nombre assez limité de traits caractéristiques bien définis dont les combinaisons forment des types de structure.

Pour la simplicité de l'exposé nous allons d'abord présenter les traits que nous considérons comme caractéristiques en les affectant d'un symbole qui les désignera par la suite (Tableau IV).

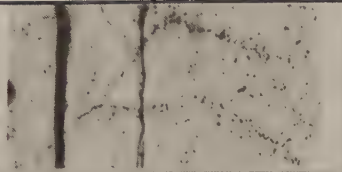
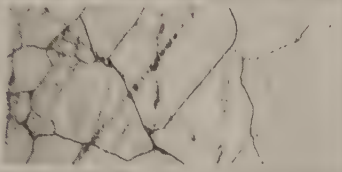
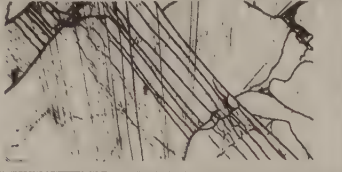
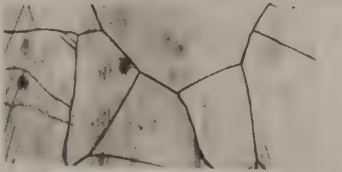
	D	PAROIS DIFFUSES, EN FORMATION
	G	BANDES DE GLISSEMENT DANS LES DIRECTIONS <110>
	Q	QUADRILLAGE DE PAROIS DE FLEXION DANS LES DIRECTIONS <110>
	B	BANDES DE PAROIS DE FLEXION PARALLELES DANS LES DIRECTIONS <110>
	E	SOUS GRAINS EQUIAXES PAROIS NON DIRECTIONNELLES
	Δ	BLOCS TRES DESORIENTES

TABLEAU IV

Nous pouvons maintenant représenter chaque structure typique par un symbole composé, ce qui nous permettra de présenter en un tableau l'ensemble des observations systématiques.

TABLEAU V

σ_g / mm^2 T°C	10	20	30	35	50	70	105
480					G ⁺ Q	G ⁺ E	
580				GQ ⁺ B ⁺	Q B ⁺	Q B ⁺	E Δ
680				Q ⁺ B ⁺	QB → E	E	
780	GD	D ⁺ → QB	Q → E	E Δ	E Δ	E Δ ⁺	

Le signe + après un symbole indique l'intensité du caractère correspondant.

Le signe → entre deux symboles indique que le premier caractère est dominant mais marque une tendance vers le second.

Les structures les plus typiques sont illustrées par les figures 15 à 21.

L'examen du tableau permet de faire immédiatement un certain nombre de constatations :

1 - Remarquons tout d'abord que la partie du tableau correspondant aux basses températures et aux faibles contraintes est vide car les expériences de fluage dans ces conditions devraient être extrêmement longues pour que l'on puisse remarquer un changement appréciable dans la sous-structure.

2 - L'augmentation de la contrainte à température constante et l'élévation de la température à contrainte constante provoquent la même évolution qualitative de la sous-structure.

3 - Dans les deux cas, on passe en général de la structure (G) avec bandes de glissement à la structure avec parois de flexion à angles droits (Q) ; puis apparaissent les bandes de parois parallèles (B) et enfin les sous grains deviennent équiaxes (E) et leur désorientation augmente (Δ).

4 - Aux très hautes températures et très basses contraintes, pour des temps de fluage raisonnablement longs, on peut distinguer le stade où les bandes de glissement (G) se réarrangent en parois diffuses (D) (figure 19) avant de former la structure de parois en quadrillage.

Il existe des observations très voisines de celles-ci dans les métaux [53] [59 à 64].

- L'effet du temps a été étudié spécialement à 780°C et une contrainte de 30 g/mm².

Des éprouvettes ont été trempées après des temps de fluage de 60 , 300 , 600 , 1 000 secondes. On observe d'abord la formation de parois diffuses (D) à l'intérieur de la sous-structure initiale puis de parois de flexion alignées dans les directions < 110 > (Q et B) (figure 22).

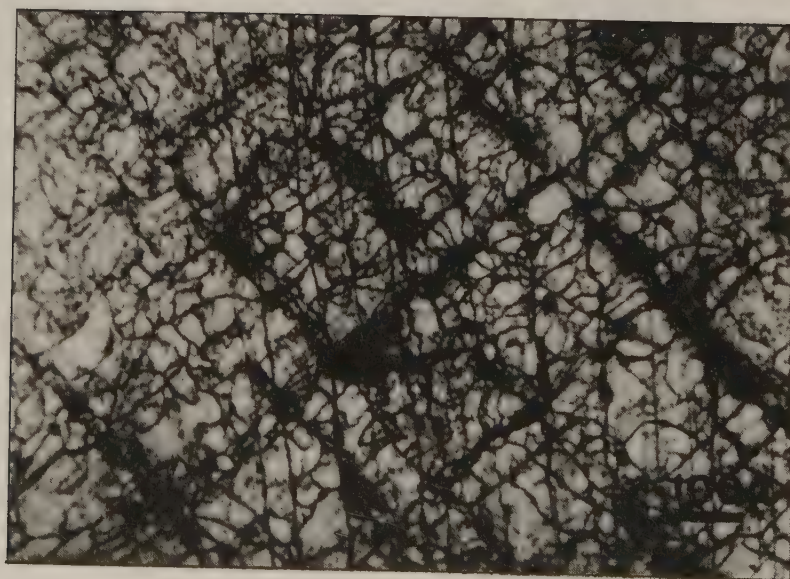


$$\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$$



$$\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$$

$$T = 480^\circ \text{ C}$$



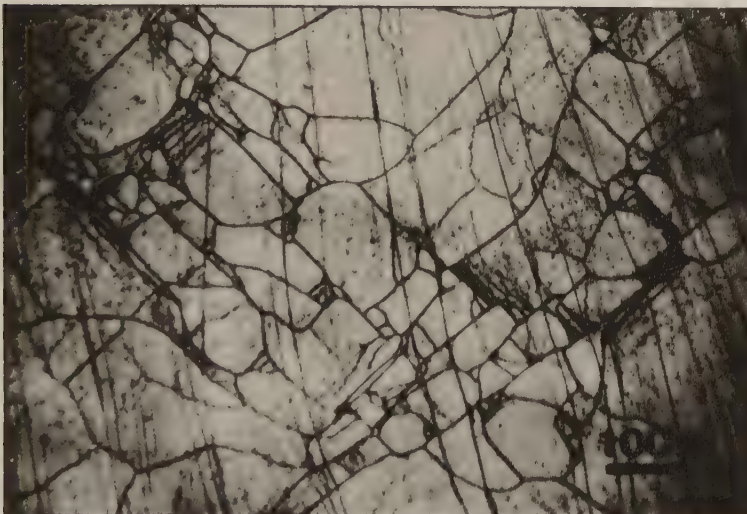
$$\sigma = 70 \text{ g/mm}^2$$

Figure 15 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.

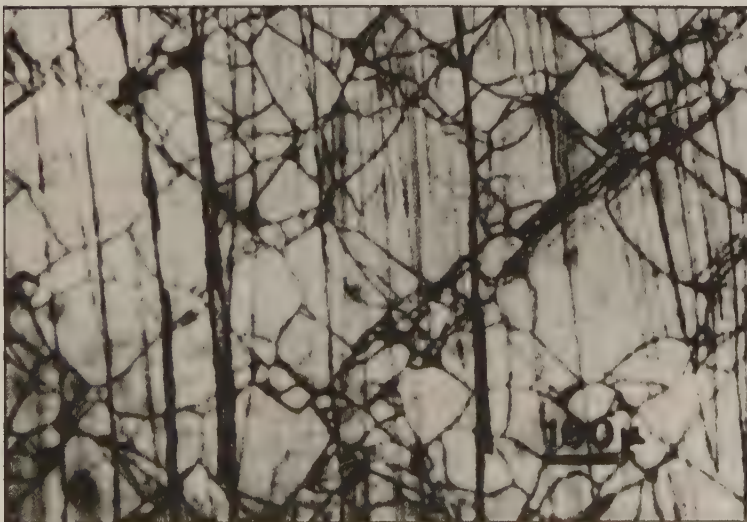


$T = 580^{\circ} \text{C}$

$\sigma = 35 \text{ g/mm}^2$



$\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$



$\sigma = 70 \text{ g/mm}^2$

Figure 16 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.

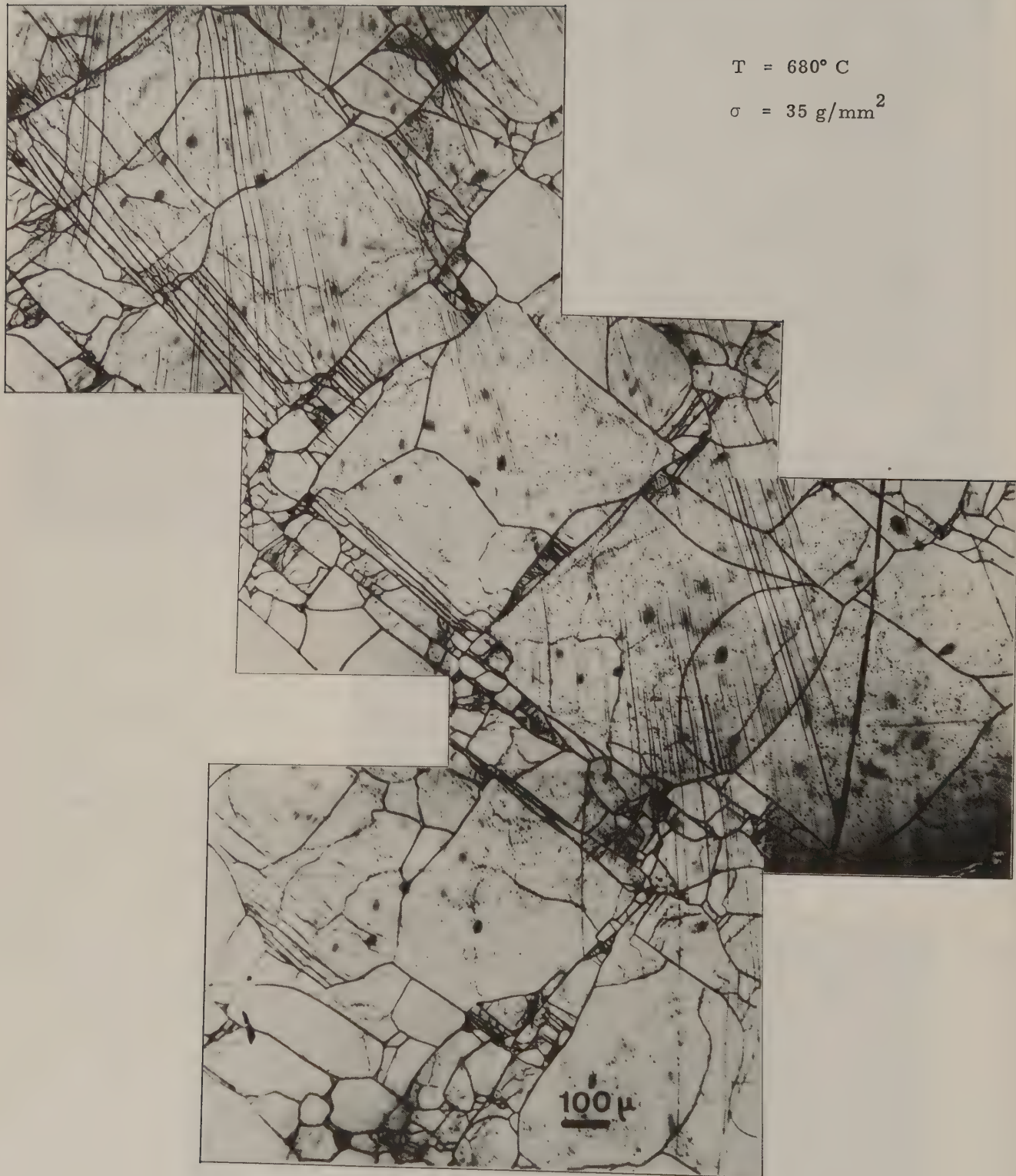
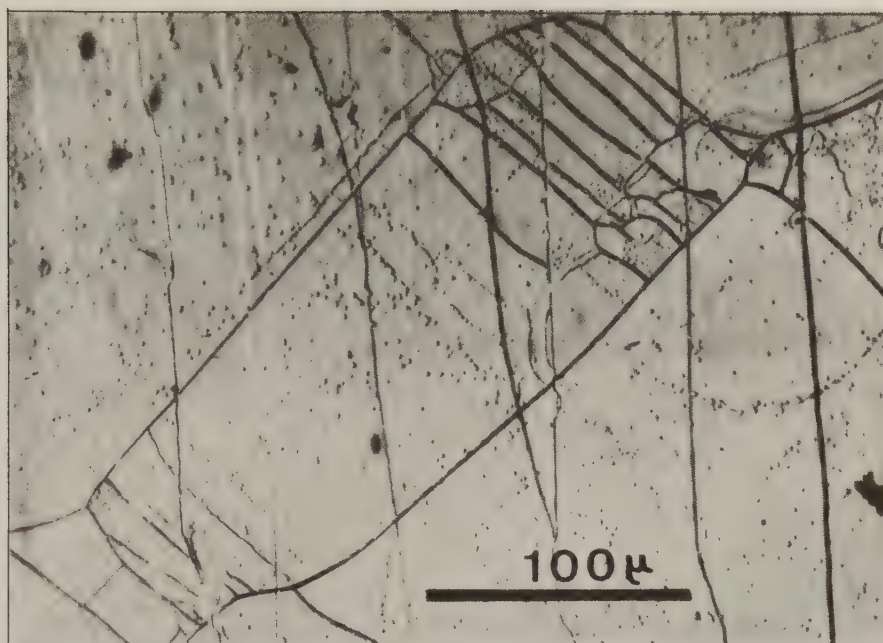


Figure 17 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.



$T = 680^{\circ} \text{C}$
 $\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$

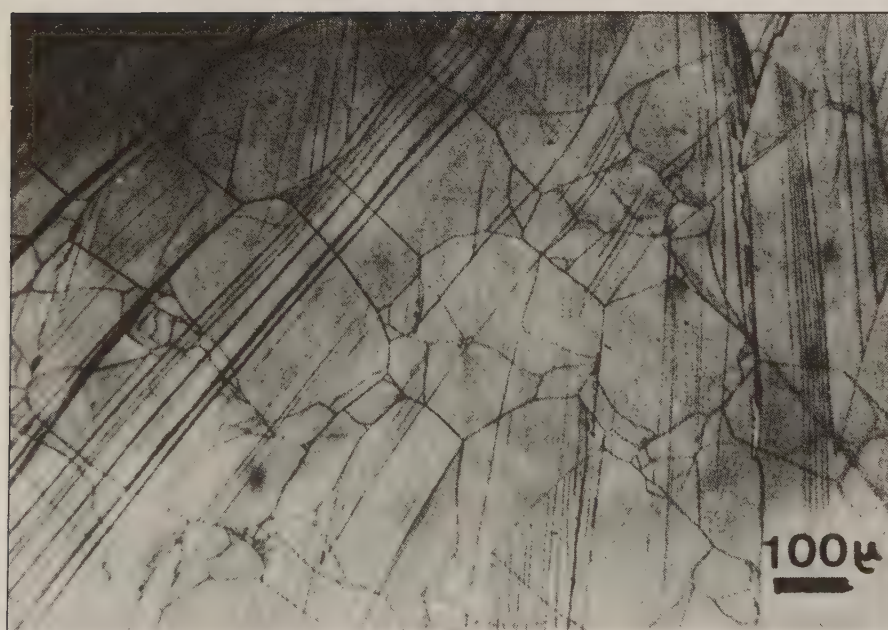
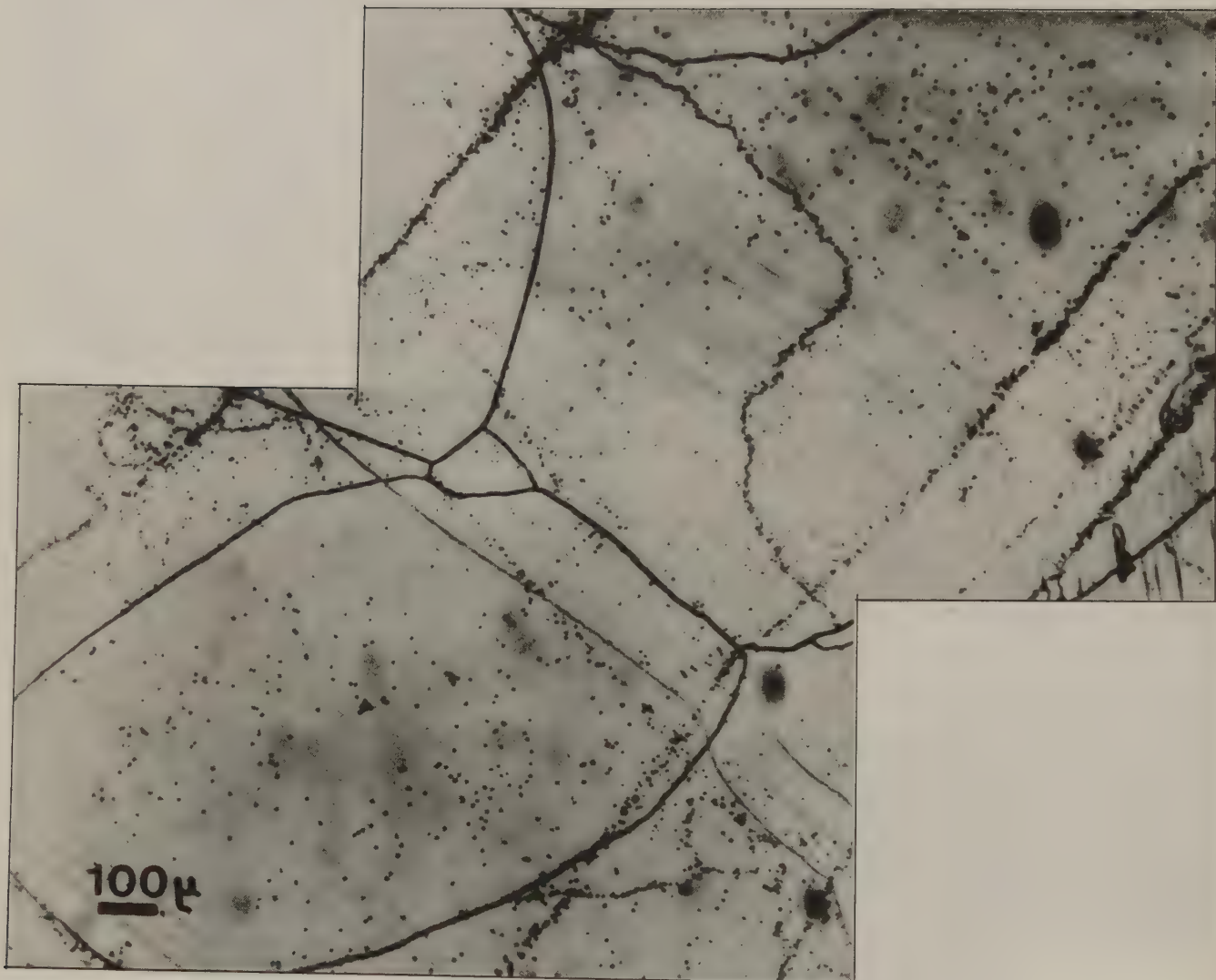
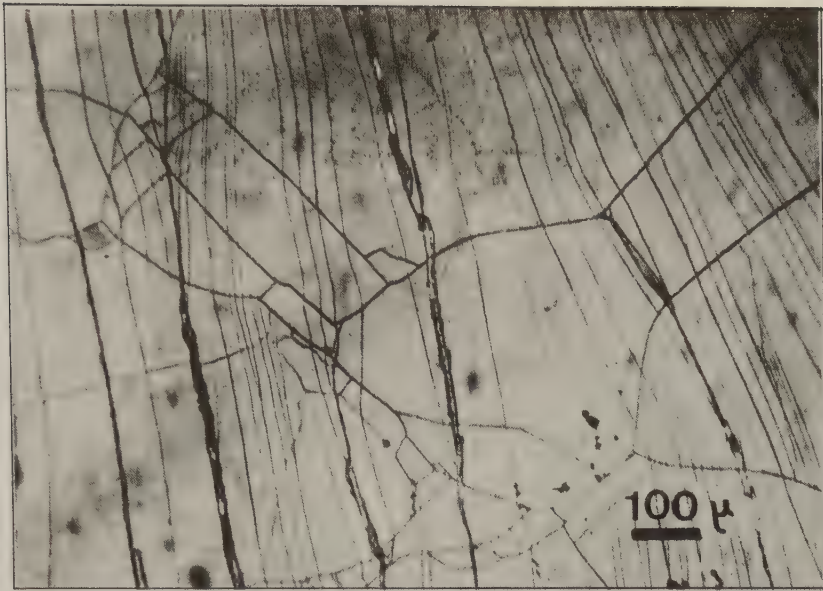


Figure 18 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.



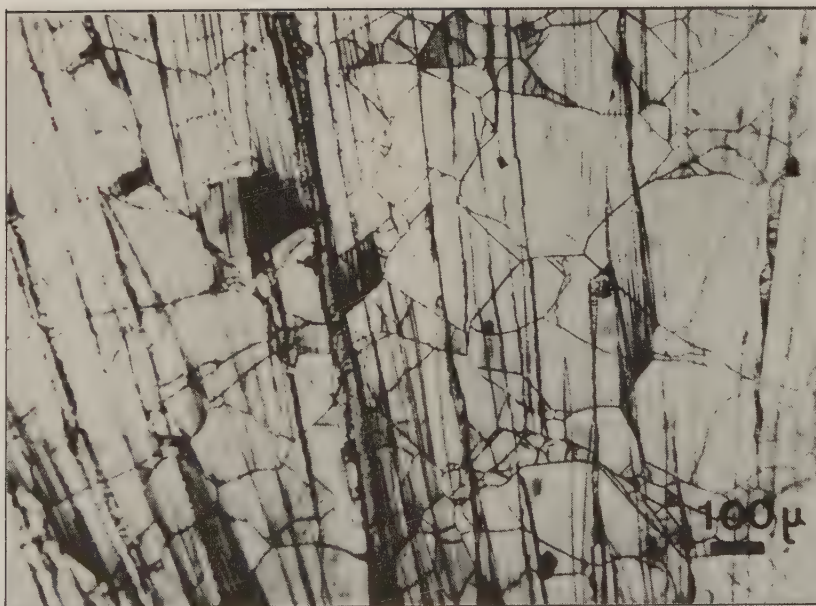
$T = 790^{\circ} \text{C}$
 $\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$

Figure 19 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.



$$\sigma = 20 \text{ g/mm}^2$$

$$T = 780^\circ \text{ C}$$

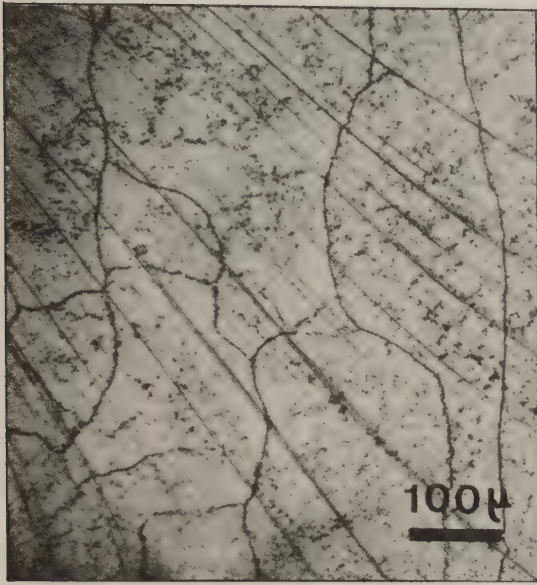


$$\sigma = 70 \text{ g/mm}^2$$

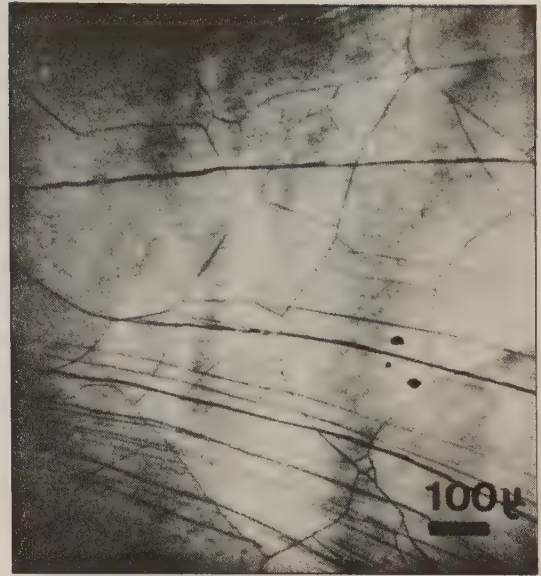
Figure 20 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.



Figure 21 - Effet de la température et de la contrainte sur la sous-structure.

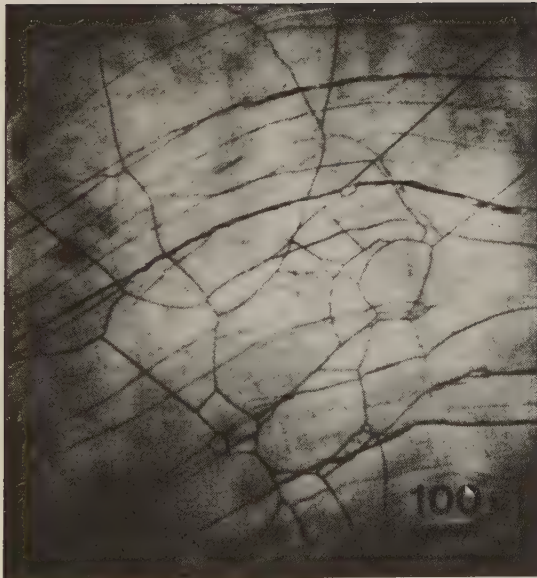


$t = 60 \text{ s}$



$t = 300 \text{ s}$

$T = 780^{\circ} \text{ C}$
 $\sigma = 30 \text{ g/mm}^2$



$t = 600 \text{ s}$



$t = 1\,000 \text{ s}$

Figure 22 - Effet du temps de fluage sur la sous-structure.

- Désorientation des blocs

Dans le cas de la sous-structure quadrillée (Q) on a pu mesurer l'espacement de dislocations dans les parois de flexion et en déduire la désorientation entre les sous-grains de part et d'autre qui est de l'ordre de 1 à 2'. L'examen d'une section perpendiculaire qui met en évidence la désorientation en lumière rasante permet de reconstituer l'orientation des parois dans le volume du cristal (figure 23).

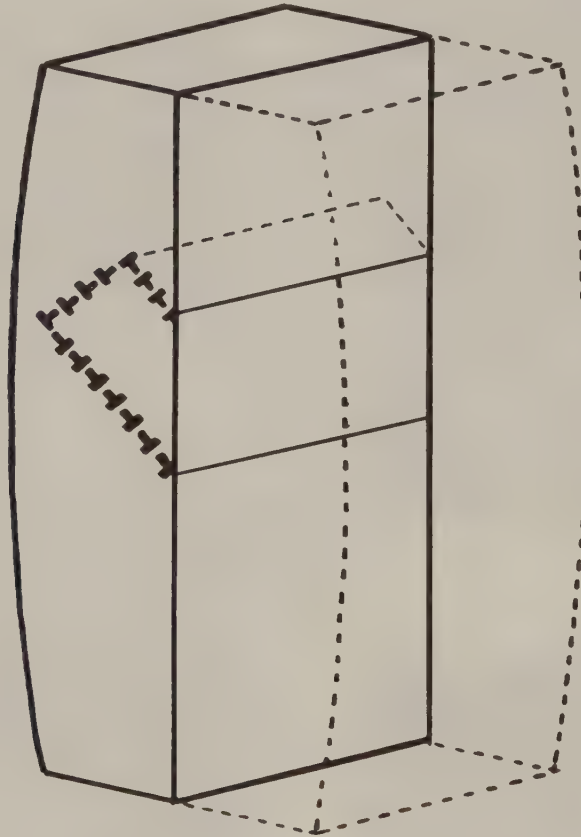


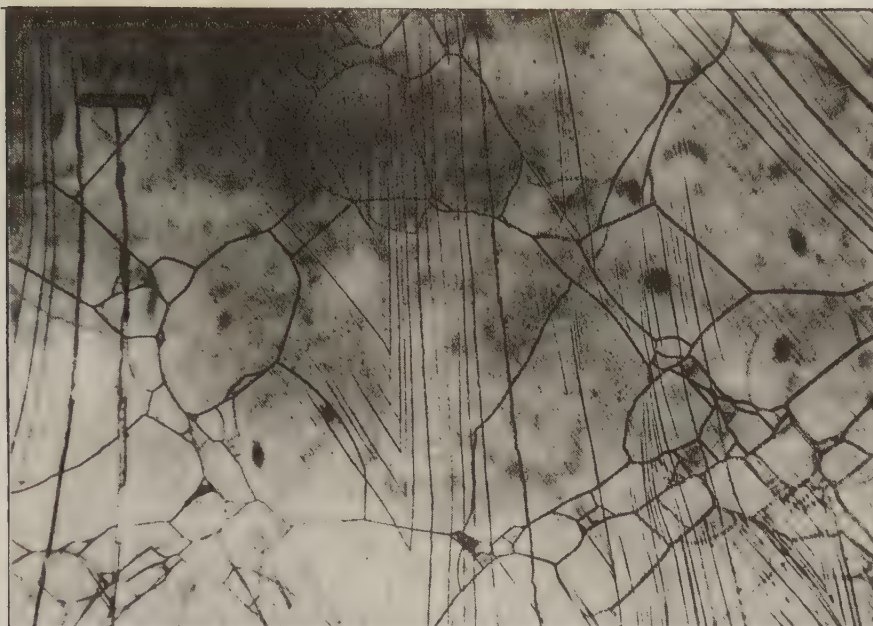
Figure 23 - Désorientation des blocs dans l'éprouvette.

- Stabilité de la sous-structure au cours du recuit

Une éprouvette fluée 20 minutes à 680°C sous une contrainte $\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$ a été examinée par figures d'attaque puis recuite 24 heures à 780°C. La structure qui était de type QB $\rightarrow$ E est demeurée identique après le recuit mais la désorientation des blocs est devenue beaucoup plus forte (QB $\rightarrow$ E Δ^+). Le recuit n'a pas sensiblement modifié la taille des blocs, il a seulement augmenté leur désorientation (figure 24).

- Densités de dislocations dans les blocs

Les comptages effectués sont résumés dans le tableau suivant :



flué, $T = 680^{\circ} \text{C}$, $\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$



flué, $T = 680^{\circ} \text{C}$, $\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$
recuit 24 h à 780°C

Figure 24 - Effet d'un recuit sans contrainte sur la sous-structure d'une éprouvette fluée.

TABLEAU VI

T°C	$\sigma/g \text{ mm}^2$	disl. /cm ²
Brut de clivage non recuit		5×10^6
Recuit 24 heures à 780°C	0	$2,5 \times 10^4$
790 °C	10	$1,1 \times 10^5 - 4,5 \times 10^5$
680 °C	35	$1,4 \times 10^5$
580 °C	20	$6,7 \times 10^5$

- Expérience de préfluage

La vitesse de fluage à σ et T donnée ne change pas selon que l'éprouvette a été ou non préfluée à une température et contrainte différente.

Si la contrainte de préfluage σ_1 est inférieure à la contrainte de l'essai σ_2 , la sous-structure stable à σ_2 est de taille plus faible que celle qui s'était formée à σ_1 et s'établit sans difficulté pendant le fluage. Si $\sigma_1 > \sigma_2$, l'essai de fluage se déroule à la même vitesse qu'il y ait ou non préfluage, σ_2 est trop faible pour détruire la sous-structure formée à σ_1 , et former la sous-structure plus large que l'on attendrait.

La sous-structure formée à contrainte supérieure est pour ainsi dire métastable. Le cas est illustré par un essai de fluage à 780°C et $\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$ après préfluage à 680°C et $\sigma = 50 \text{ g/mm}^2$. On a gardé la sous-structure quadrillée typique du préfluage et on obtient la même vitesse que sans préfluage.

A la limite on arrive au cas de $\sigma_2 = 0$ c'est-à-dire du recuit sans contrainte et l'on a vu que la sous-structure subsiste.

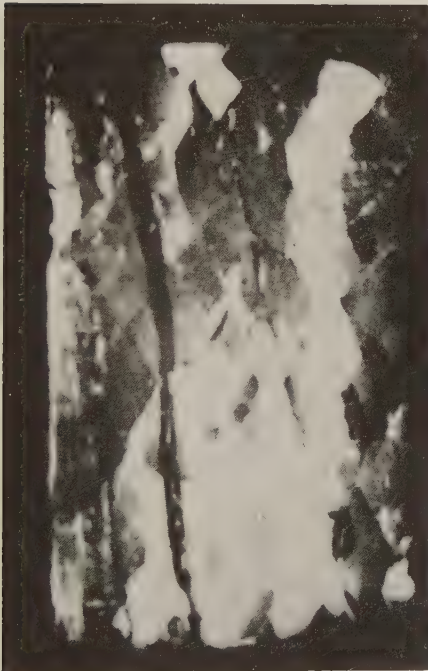
- Diagrammes de Berg-Barrett

L'analyse des diagrammes de Berg-Barrett nous a permis de confirmer les observations par figures d'attaque. En effet, on peut mettre en évidence par la méthode de Berg-Barrett les sous grains sur toute l'étendue de la surface de clivage $\{100\}$ au milieu de l'éprouvette. Les figures 25 et 26 montrent quelques aspects typiques. On voit bien en particulier la structure quadrillée Q. Il faut noter que compte tenu de l'angle entre la face irradiée de l'éprouvette et le film qui est parallèle au faisceau incident ($\theta = 24^\circ$, angle de Bragg pour la réflexion 200), un angle droit se projette sur le film comme un angle de 55° . La structure quadrillée rectangulaire apparaît donc comme une structure de losanges.

La méthode de Berg-Barrett met uniquement en évidence les différences d'orientation, donc les blocs les plus grossiers de la sous-structure. On a observé que la taille de ces



$$\begin{aligned} T &= 460^{\circ} \text{ C} \\ \sigma &= 70 \text{ g/mm}^2 \end{aligned}$$



$$\sigma = 35 \text{ g/mm}^2$$



$$\sigma = 70 \text{ g/mm}^2$$

$$T = 580^{\circ} \text{ C}$$

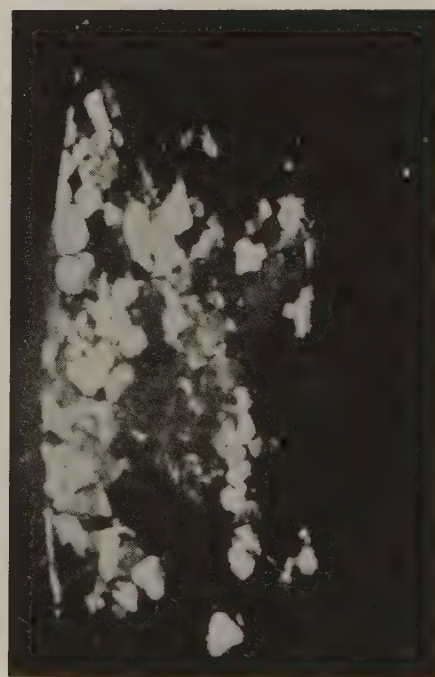
Figure 25 - Diagrammes de Berg-Barrett sur des éprouvettes fluées.
Les blocs sont en contraste de désorientation.



$T = 680^{\circ} \text{ C}$
 $\sigma = 35 \text{ g/mm}^2$



$\sigma = 30 \text{ g/mm}^2$



$\sigma = 70 \text{ g/mm}^2$

$T = 780^{\circ} \text{ C}$

Figure 26 - Diagrammes de Berg-Barrett sur des éprouvettes fluées.
Les blocs sont en contraste de désorientation.

blocs varie très peu avec la température (comme on l'avait déjà vu en figures d'attaque). Il est également intéressant de noter que la sous-structure grossière est déjà stabilisée pour des temps très courts (de l'ordre de la minute pour 780°C et 20 g/mm^2), sa taille ne varie plus par la suite ; les blocs peuvent cependant être subdivisés par des parois de faible désorientation visibles en figures d'attaque.

- Taille des sous-grains

On a mesuré la taille des sous-grains sur les clichés de Berg-Barrett et avec la méthode de figures d'attaque . On a remarqué que, à contrainte donnée, la température a très peu d'influence sur la taille des sous-grains.

La taille des sous-grains d est fixée uniquement par la contrainte, quelle que soit la température et d varie linéairement avec $\frac{1}{\sigma}$ (figure 27).

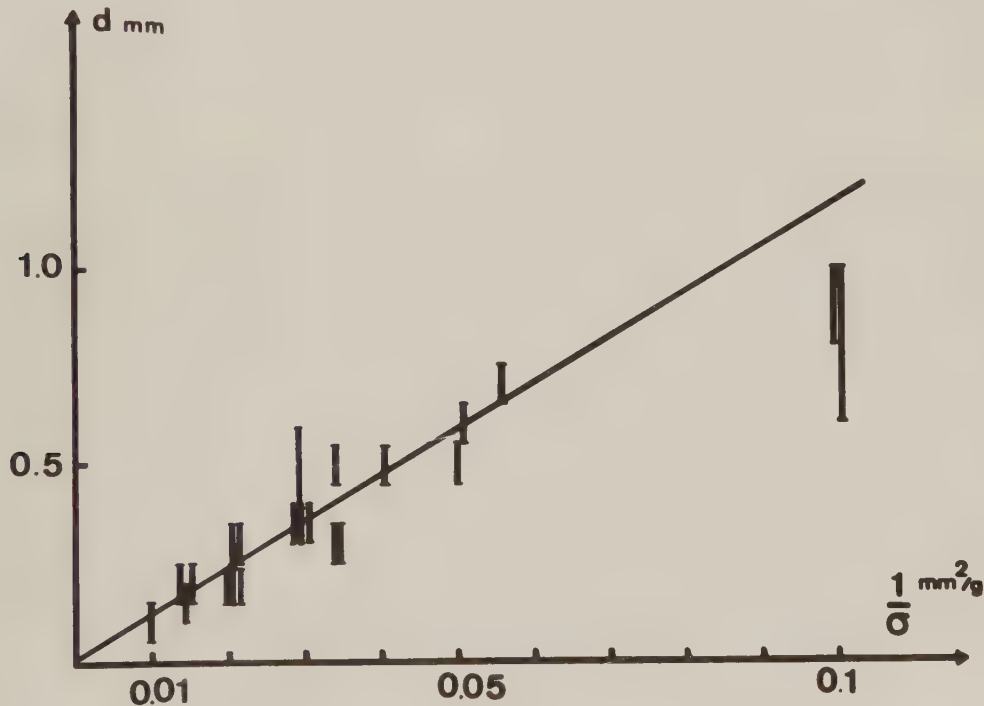


Figure 27 - Courbe de la taille des sous-grains en fonction de l'inverse de la contrainte. Les points reportés ont été déterminés par figures d'attaque et diagrammes de Berg-Barrett.

On remarque que la taille de la sous-structure aux très faibles contraintes s'écarte de la droite $d = f\left(\frac{1}{\sigma}\right)$; la raison en est probablement qu'à ces faibles contraintes le fluage est très lent et la sous-structure de recuit initiale très stable. On a alors en fait mesuré la taille de la sous-structure initiale et non celle de la sous-structure en équilibre à $\sigma = 10 \text{ g/mm}^2$. Si on prend la valeur de μ , module de cisaillement à haute température [65] :

$$\mu = 0,616 \times 10^{11} \text{ dynes/cm}^2 \text{ à } 780^\circ\text{C} \text{ '}$$

on obtient la relation empirique :

$$d \approx \frac{50 \mu b}{\sigma}$$

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

1 - Nature de la déformation

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, la déformation en fluage peut être due au glissement des dislocations ou à l'échange direct de matière entre elles, c'est-à-dire à leur montée. La plupart du temps, on tente de discriminer entre ces deux possibilités uniquement sur la base des conséquences indirectes d'un modèle, comme, par exemple, la valeur de l'exposant de la contrainte n [17], la valeur de la désorientation entre sous grains [14] ou d'autres critères tout aussi peu sélectifs.

Dans le cas présent, nous disposons au contraire d'évidences directes qui permettent raisonnablement d'attribuer la déformation au glissement des dislocations. En effet, on a pu rendre compte de la forme en barillet que prennent les éprouvettes pendant le fluage par le glissement en duplex de deux systèmes $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$ à 45° de l'axe de compression ; de plus, pour des taux de déformation égaux, une éprouvette fluée à 780°C et une éprouvette comprimée à 30°C prennent la forme de barillets dont les profils sont exactement superposables.

Comme on est sûr que la déformation à température ambiante a lieu par glissement [52] [66], on peut en déduire que toute la déformation en fluage est attribuable au glissement, ou tout au moins que la part due à la montée pure est négligeable ; une preuve supplémentaire est fournie par l'observation de lignes de glissement grossières suivant les directions $\langle 110 \rangle$ à la surface d'éprouvettes fluées à 480°C .

La forme en barillet observée peut être causée par le glissement, sur les plans $\{110\}$, de dislocations en majorité coin ou en majorité vis (figure 28).

Dans le premier cas, les figures d'attaque doivent révéler des bandes de glissement parallèles à $[011]$ et $[01\bar{1}]$ sur les faces (100) qui restent planes, et dans le deuxième cas, on doit avoir des figures d'attaques alignées en bandes parallèles à $[100]$ sur les faces du barillet (010).

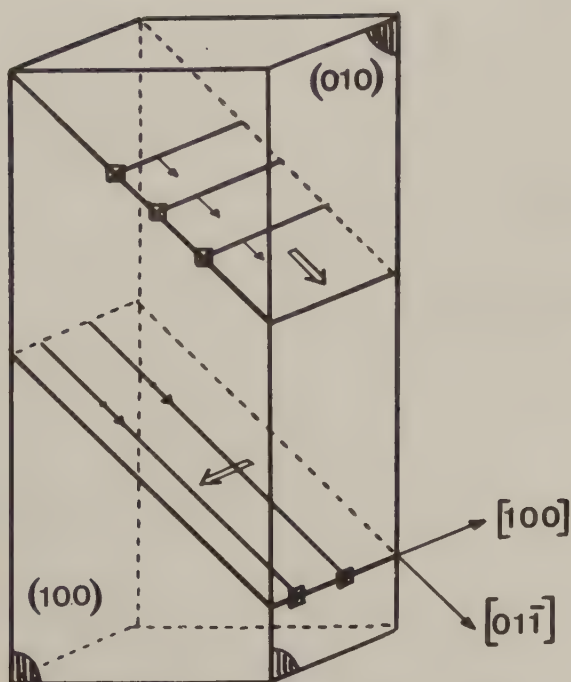


Figure 28 - Géométrie du glissement. Les dislocations coin donnent des lignes de figures d'attaques à 45° des arêtes et les dislocations vis des lignes parallèles aux arêtes.

Or, toutes les bandes de glissement que l'on observe sur la face (100) sont dirigées suivant $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ et on n'observe pratiquement jamais de bandes de glissement parallèles à $[100]$ sur la face (010), ce qui exclut que les dislocations soient purement vis.

Il n'est donc pas déraisonnable d'attribuer toute la déformation en fluage au glissement des dislocations coin sur deux systèmes orthogonaux de plans $\{110\}$.

2 - Interprétation de l'énergie d'activation de fluage

On a trouvé pour l'énergie d'activation de fluage entre 750°C et 780°C, la valeur $Q \simeq 2,6 \pm 0,1$ eV. Le fluage à haute température étant, comme on l'a vu, contrôlé en général par la montée, il est logique de chercher à comparer cette énergie d'activation avec l'énergie d'activation de diffusion d'un défaut lacunaire : lacune d'ion chlore, lacune d'ion sodium, chargées, ou paire neutre de lacunes.

Les valeurs expérimentales des énergies d'activation pour la diffusion de ces espèces sont comprises dans les limites suivantes (Cf. Annexe).

Lacune d'ion chlore	$1,92 < Q_{Cl^-} < 2,12$ eV
Lacune d'ion sodium	$1,97 < Q_{Na^+} < 2,10$ eV
Paire neutre	$2,37 < Q_p < 2,75$ eV

On voit immédiatement que notre valeur d'énergie d'activation de fluage est significativement plus élevée que les énergies de diffusion des lacunes isolées, mais par contre, elle est en excellent accord avec l'énergie de diffusion de la paire neutre de lacunes.

Cette constatation suggère que c'est, non pas la diffusion des lacunes isolées, mais la diffusion de paires de lacunes neutres qui contrôle la montée des dislocations, donc le fluage.

Cette proposition peut en fait être analysée d'un peu plus près : lorsque l'on dit que la montée est contrôlée par la diffusion d'une espèce donnée, c'est que l'on a fait en général l'hypothèse, explicite ou non que l'efficacité de la dislocation est égale à 1, c'est-à-dire que le défaut qui arrive sur celle-ci est absorbé immédiatement. Ceci revient à dire que l'on n'a pas besoin de former des crans sur la dislocation, donc de fournir une énergie de cran [4] [67].

Dans ce cas la diffusion des lacunes dans le réseau est plus lente que leur absorption et c'est elle qui contrôle la montée.

Mais il n'est pas évident que l'on ait le droit de faire cette hypothèse, en particulier dans le cas du chlorure de sodium où il existe trois types de défauts lacunaires qui peuvent s'absorber sur les crans et où la structure de ceux-ci et des dislocations n'est pas simple.

Nous allons donc examiner les réactions qui peuvent se produire entre défauts et crans.

1 - Structure des dislocations et des crans dans le chlorure de sodium

Les dislocations du glissement principal de Na Cl ont un vecteur de Burgers du type $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ et un plan de glissement $\{110\}$. On peut les analyser comme des dislocations du système CFC où la dislocation coin pure aurait 2 demi-plans supplémentaires suivant la figure 29. [4] [89] [90].

Des demi-crans existent sur chacun des $\frac{1}{2}$ plans supplémentaires et c'est là que se forment, ou s'absorbent les lacunes de chaque espèce. Ces demi-crans ont la charge $\pm \frac{e}{2}$ et changent de signe par l'absorption ou l'émission d'une lacune de charge $\pm e$; ils peuvent être répartis le long de la dislocation suivant plusieurs configurations (figure 30) :

	Crans neutres (I)
	Crans positifs (II)
	Crans négatifs (III)
ou	Crans neutres dissociés (IV)

On peut passer de l'une à l'autre de ces configurations par absorption ou émission de divers types de défauts lacunaires au cours de la montée.

Il est possible d'avoir une idée approximative de l'énergie de chaque configuration de cran en calculant l'interaction coulombienne (attractive ou répulsive) et l'interaction élastique (répulsive) des deux demi-crans. On peut ainsi faire un bilan d'énergie de différentes réactions qui permettent de passer d'une configuration à l'autre par absorption de défauts lacunaires, la dépense d'énergie correspondante pouvant représenter une contribution à l'énergie d'activation de la montée.

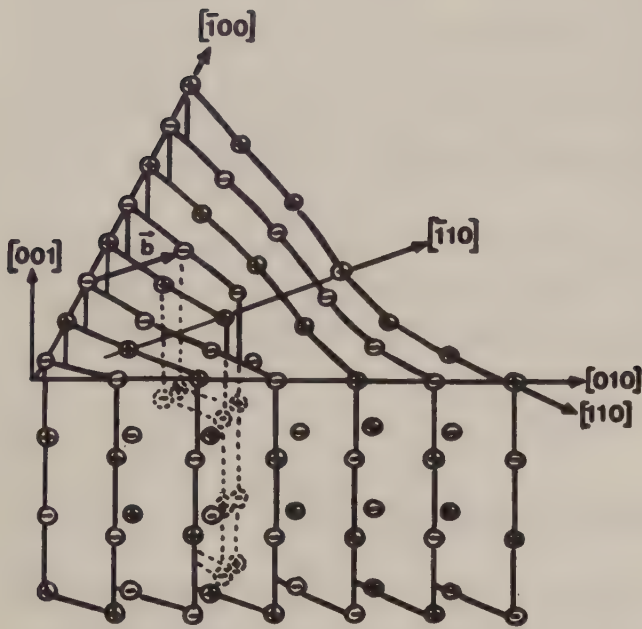


Figure 29 a - Schéma d'une dislocation coin
 $\vec{b} = \frac{1}{2} [110]$ dans le chlorure
 de sodium.

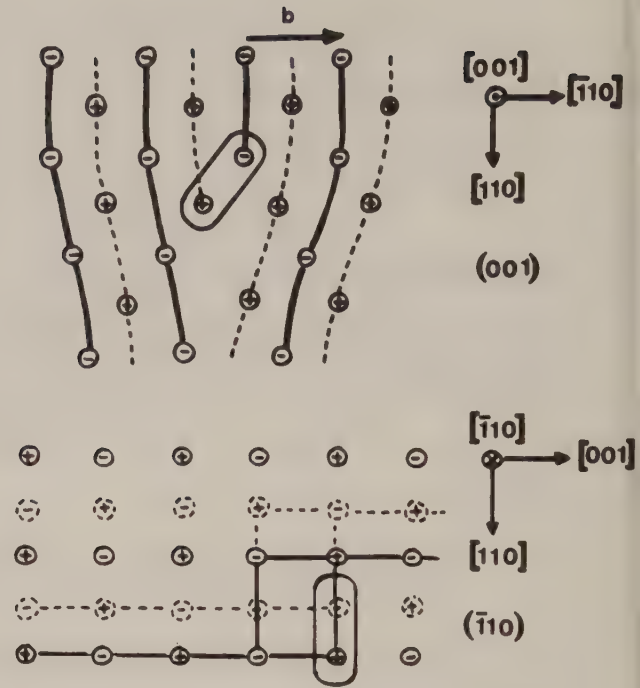


Figure 29 b - Schéma d'un cran neutre sur
 une dislocation coin.

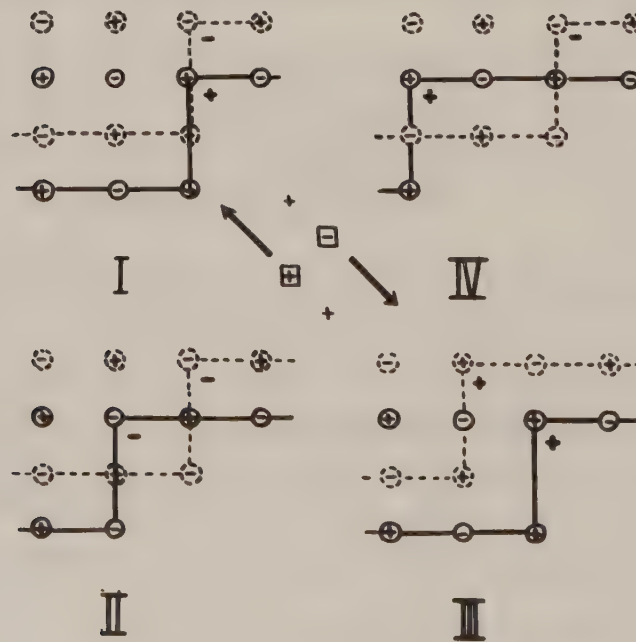


Figure 30 - Configurations de crans

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| I cran neutre | III Cran positif |
| II cran négatif | IV Cran neutre dissocié |

- Energies des configurations de crans (voir figure 30)

On peut calculer l'énergie d'interaction électrostatique et élastique

$$W_{\text{électr.}} = \pm \frac{e^2}{4 K r} = \pm \frac{9,38 \times 10^{-21}}{r} \text{ ergs}$$

où r est la distance entre demi-crans prise le long de la normale commune

$K = 6,12 \text{ cgs}$ la constante diélectrique

Il y a attraction (énergie négative) si les deux $\frac{1}{2}$ crans sont de signe électrique inverse, répulsion dans le cas contraire.

Par ailleurs :

$$W_{\text{élast.}} = + \frac{\mu b^2 l^2}{8 \pi r (1 - \nu)}$$

où l est la longueur commune en regard des demi-crans. Nous prendrons $a = \frac{b}{2}$ dans le cas de $\frac{1}{2}$ crans sur une dislocation coin pure.

μ est le module de cisaillement.

à 780°C $\mu = 0,6 \times 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$ [65]

$\nu \simeq 0,25$ est le coefficient de Poisson

Les deux demi-crans considérés étant toujours de même signe géométrique, $W_{\text{élast.}}$ est toujours positif (interaction répulsive).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Configuration	$r \text{ (Å)}$	$W_{\text{élect.}} \text{ (eV)}$	$W_{\text{élast.}} \text{ (eV)}$	$W = W_{\text{élect.}} + W_{\text{élast.}} \text{ (eV)}$
(I) neutre	$r = \frac{a_0}{2 \sqrt{2}} \simeq 2$	- 0,28	+ 0,07	- 0,21
(II) négatif (III) positif	$r = a_0 \sqrt{\frac{3}{8}} \sim 3,5$	+ 0,16	+ 0,05	+ 0,21
(IV)	$r = \frac{3 a_0}{\sqrt{8}} \sim 6$	- 0,09	+ 0,02	- 0,07

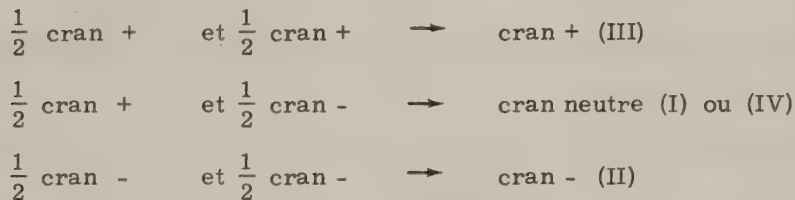
- Réactions entre crans et défauts lacunaires

ESHELBY et al. [70] et DAVIDGE [71] ont montré qu'à haute température les dislocations du chlorure de sodium sont chargées positivement. Ceci a été attribué au fait que l'énergie de formation des lacunes isolées à un demi-cran est plus faible pour la lacune cationique que pour la lacune anionique = 0,95 eV pour la lacune Na^+ contre 1,17 eV pour la lacune Cl^- [91]. Il y a donc autour de la dislocation un excès de lacunes Na^+ chargées négativement, ce qui est compensé par un excès de crans positifs (Type III) sur la dislocation.

Faisons l'hypothèse que les demi-crans sont également répartis entre les deux demi-plans supplémentaires identiques. On a donc en moyenne autant de demi-crans d'un signe sur l'un des demi-plans que sur l'autre.

Les demi-crans sont donc vraisemblablement associés 2 à 2 dans diverses configurations.

On peut ainsi avoir :



Le cran dissocié (IV) tend à se recombiner et à donner (I) en gagnant de l'énergie. Cette recombinaison est effectuée par la diffusion d'une lacune Na^+ ou Cl^- le long de la dislocation ou par l'absorption d'une paire neutre.

Le cran (II) est instable : les deux $\frac{1}{2}$ crans se repoussent et vont se combiner avec les crans de type (III) plus nombreux pour donner des crans neutres.

Le cran (III) lui aussi est instable, mais comme les $\frac{1}{2}$ crans positifs sont en excès sur la dislocation ceux-ci doivent finir par atteindre des positions d'équilibre dans la configuration (III).

On peut donc admettre qu'on a en définitive sur la dislocation des crans (I) et (III). Ceci concerne, bien sûr, les crans thermiques, mais nous devons remarquer à ce point, que l'intersection des dislocations des deux systèmes actifs de glissement $[110]$ $(\bar{1}10)$ et $[\bar{1}10]$ (110) donne des crans neutres.

AMELINCKX et STRUMANE ont également proposé que les crans neutres sont en majorité sur les dislocations [92].

Considérons maintenant la montée de la dislocation (Nous ne nous intéresserons ici qu'à l'absorption des défauts lacunaires. Le résultat étant exactement le même pour leur émission).

Les possibilités sont les suivantes :

Réaction	Bilan d'énergie
Cran I + Paire neutre $\rightarrow$ cran I (1)	$\Delta H = H_P$
Cran I + Lacune Cl^- $\rightarrow$ cran III (2a)	$\Delta H = H_{Lac\ Cl^-} + W_3 - W_1$
Cran III + Lacune Na^+ $\rightarrow$ cran I (2b)	$\Delta H = H_{Lac\ Na^+} + W_1 - W_3$

Les H sont les enthalpies d'autodiffusion dans le réseau des défauts.

La réaction Cran I + Lacune Na^+ $\rightarrow$ Cran II est moins probable que la réaction inverse.

La réaction Cran III + Lacune Cl^- est impossible car le cran repousse la lacune de même signe.

Nous ne considérerons donc pas ces réactions.

Le processus 1 a pour énergie d'activation, l'énergie d'activation d'autodiffusion des paires neutres $H_P \simeq 2,5$ eV.

Dans le processus 2 c'est l'étape 2a qui contrôle puisque les lacunes Cl^- diffusent plus lentement que les lacunes Na^+ , l'énergie d'activation est alors

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{Lac.\ Cl^-} + W_3 - W_1 \\ &= 2,1 + 0,21 + 0,21 \simeq 2,5 \text{ eV}\end{aligned}$$

L'énergie d'activation nécessaire à la montée par absorption successive d'une lacune de chlore et d'une lacune de sodium, est donc la somme de l'énergie de diffusion de la lacune de chlore soit 2,1 eV et des 0,4 eV d'énergie de cran nécessaires à son absorption : on trouve encore une valeur voisine de 2,5 eV.

On se trouve donc devant deux processus qui ont à peu près la même énergie d'activation :

- 1 - Montée des dislocations contrôlée par la diffusion en volume des paires neutres qui sont émises ou absorbées aux crans neutres.
- 2 - Montée des dislocations contrôlées par la diffusion en volume des lacunes de chlore et la formation de cran chargés.

Il est évidemment bien difficile de discriminer entre ces deux processus, il existe cependant une condition qui doit nécessairement être remplie pour que le premier processus soit possible : les paires de lacunes doivent exister en concentration non négligeable à haute température.

Ceci a pu être vérifié au moyen d'expériences de diffusion analysées en fonction des éléments suivants :

Les paires de lacune sont formées par l'association sur des sites voisins d'une lacune de chlore chargée positivement et d'une lacune de sodium chargée négativement. Ces deux lacunes s'attirent et la paire ainsi formée possède une énergie de formation Q_{FP} égale à la différence entre l'énergie de formation du défaut de Schottky Q_{FS} et l'énergie de liaison Q_{LP}

$$Q_{FP} = Q_{FS} - Q_{LP}$$

D'autre part, la paire de lacunes se déplace par des réorientations successives de 90° lorsqu'un ion Cl^- ou un ion Na^+ saute dans la paire. BARR et coll. [68] ont calculé l'énergie d'activation de réorientation et ont trouvé :

$$Q_{RP}^{Na^+} = 1,46 \text{ eV} \quad \text{pour le saut du cation}$$

$$Q_{RP}^{Cl^-} = 1,27 \text{ eV} \quad \text{pour le saut de l'anion}$$

L'énergie d'activation de la diffusion par paires est donc théoriquement

$$Q_P = Q_{FP} + Q_{RP} \quad (Q_{FP} = 1,27 \text{ eV} \quad [86])$$

soit $Q_P \simeq 2,73 \text{ eV}$ si le mouvement des paires est contrôlé par le saut des cations

$Q_P \simeq 2,54 \text{ eV}$ si le mouvement des paires est contrôlé par le saut des anions

Lorsque les paires contribuent à la diffusion dans le domaine intrinsèque, le coefficient de diffusion d'un ion est la somme du coefficient de diffusion par lacunes et du coefficient de diffusion par paires

$$D = D_L + D_P$$

Il n'y a donc pas une énergie d'activation unique pour le processus de diffusion et ceci se traduit expérimentalement par une courbure de la "droite" d'Arrhénius.

BARR et coll. [68] ont isolé les contributions respectives des lacunes et des paires à la diffusion du chlore et ont trouvé

$$D_L^{Cl^-} = 1,1 \exp \left(- \frac{1,92}{kT} \right)$$

$$D_P^{Cl^-} = 363 \exp \left(- \frac{2,37}{kT} \right)$$

(les énergies d'activation sont en électron-volts).

$$D_L^{Cl^-} = 1,03 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

à 780°C on a donc

$$D_P^{Cl^-} = 1,51 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{soit } \frac{D_P \text{ Cl}^-}{D_L \text{ Cl}^-} = 1,5$$

La contribution des paires à la diffusion du chlore à 780°C est supérieure à celle des lacunes isolées.

D'autre part, NELSON et FRIAUF [69] ont effectué des mesures de diffusion du cation Na^+ et ont trouvé que les paires donnaient également une très forte contribution à la diffusion des cations allant jusqu'à 40 % au point de fusion.

Ils ont également trouvé que $\frac{D_P \text{ Cl}^-}{D_P \text{ Na}^+} \simeq 0,179$ à 790°C, ce qui veut dire que la migration des paires transporte en moyenne plus de cations que d'anions. Ceci s'explique par le fait que la fréquence de saut des cations dans la paire serait supérieure à la fréquence de saut des anions ce qui modifie les coefficients de corrélation.

Mais la diffusion étant contrôlée par le saut le plus lent l'énergie d'activation de la migration des paires doit être celle du saut des anions ce qui donnerait pour la diffusion

$$Q_P \simeq 2,54 \text{ eV} \quad [68]$$

En fait les données expérimentales montrent bien que l'énergie est la même pour la diffusion par paires de Na^+ ou de Cl^- et voisine de 2,54 eV :

NELSON et FRIAUF [69] et BENIERE et coll. [72] trouvent pour la diffusion par paires de Na^+ 2,35 eV et 2,63 eV respectivement, alors que BARR et coll. [68] et LAURANCE revu par FULLER [80] trouvent 2,37 et 2,50 eV pour la diffusion de Cl^- par paires.

Il est par ailleurs possible de calculer la concentration de paires de lacunes à une température donnée à partir des valeurs de l'énergie et de l'entropie de formation des paires D'après BENIERE et coll. [72] :

$$Q_{FP} = 1,90 \text{ eV}$$

$$S_{FP} = 10,3 \text{ k}$$

La fraction atomique de paires est donnée par :

$$n_P = 6 \exp \frac{S_{FP}}{k} \exp \frac{-Q_{FP}}{kT} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ à } 780^\circ\text{C}$$

On peut comparer n_P à la valeur de la fraction atomique de lacunes isolées calculée d'après les valeurs S données par BENIERE [72] pour l'énergie et l'entropie de formation des défauts de Schottky

$$Q_{FS} = 2,5 \text{ eV}$$

$$S_{FS} = 11,1 \text{ k}$$

$$\text{d'où } n_L = 2,9 \times 10^{-4}$$

On a donc :

$$\frac{n_P}{n_L} = 0,45$$

La proportion de paires est donc très élevée à 780°C et il est certain que celles-ci contribuent beaucoup à la diffusion des ions dans Na Cl.

Dans ces conditions il est possible que la montée soit contrôlée par la diffusion des paires.

Ceci semble confirmé par les résultats sur le fluage du chlorure de sodium dopé au strontium (450 ppm ions Sr^{++}).

En effet, lorsque l'on ajoute des impuretés cationiques divalentes, on crée un excès de lacunes cationiques, ce qui par action de masse réduit la concentration de lacunes anioniques. Pour des concentrations importantes en impuretés, la concentration en lacunes thermiques Cl^- peut devenir négligeable devant celle des lacunes Na^+ . Le transport de l'anion nécessaire à la montée des dislocations se fait alors uniquement par paires, avec une énergie qui doit évidemment être voisine de 2,5 eV c'est-à-dire que l'énergie d'activation de fluage doit être indépendante de la pureté.

On a trouvé que l'énergie d'activation du fluage de Na Cl dopé avec 450 ppm d'ions Sr^{++} est :

$$Q' = 2,5 \pm 0,1 \text{ eV}$$

L'accord est donc excellent avec la valeur de l'énergie pour Na Cl pur :

$$Q = 2,6 \pm 0,1 \text{ eV}$$

On peut vérifier que la concentration de lacunes thermiques, C_{th} est faible même à très haute température devant celle des lacunes cationiques égale à la concentration C en impuretés divalentes.

Dans notre cas particulier on a :

$$N = \frac{C_{th}}{C} = \frac{\exp\left(-\frac{G_S}{2kT}\right)}{4,5 \times 10^{-4}}$$

L'enthalpie libre de formation du défaut de Schottky $G_S = H_S - TS_S$ peut être calculée en utilisant les valeurs les plus récentes de l'enthalpie et de l'entropie de formation, dues à BENIERE et al. [72].

$$G_S = 2,5 - 5,55 kT$$

ce qui donne :

pour 750°C $C_{th} \simeq 1,9 \times 10^{-4}$ d'où $N = 0,42$

780°C $C_{th} \simeq 2,9 \times 10^{-4}$ d'où $N = 0,64$

A ces températures, on est donc certainement dans le domaine extrinsèque.

- Comparaison avec les résultats de la littérature

Il y a peu d'expériences de fluage sur le chlorure de sodium monocristallin à haute température et les résultats sont assez dispersés : CHRISTY [12] a trouvé $Q = 3,6$ eV avec un dispositif expérimental qui était certainement peu précis.

ILSCHNER et REPPICH [13] ont trouvé $Q = 2,65$ eV, BLUM et ILSCHNER [17], $Q = 2,53$ eV et SCHUH, BLUM et ILSCHNER [19] dans un travail récent, ont trouvé une énergie d'activation qui croît avec la température et qui atteint 3 eV à 750°C . BETEKHTIN et BAKHTIBAEV [20] ont donné une valeur de l'énergie d'activation qui varie avec la contrainte mais qui serait voisine de $Q = 2,7$ eV pour notre gamme de contraintes. Enfin BURKE [18] a trouvé $Q = 2,1$ eV sur du Na Cl polycristallin.

A l'exception de cette dernière valeur qui est effectivement proche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion des lacunes de Cl^- , toutes ces valeurs sont voisines de 2,6 eV ou supérieures et pourraient être interprétées comme notre résultat.

Il est intéressant de constater que dans le cas de monocristaux de fluorure de lithium où le mécanisme de fluage devrait être le même que pour Na Cl, CROPPER [24] dans un travail récent a trouvé une énergie d'activation du fluage en compression qui ne dépend pas de la pureté : $Q \simeq 2,8$ à $2,95 \pm 0,3$ eV, pour des échantillons qui contiennent moins de 5 ppm ou 300 ppm d'ions Mg^{++} .

Cette valeur est voisine de l'énergie d'activation mesurée par traceur pour l'auto-diffusion de F^- et qui comprend donc la contribution des paires : $Q_D \simeq 3 \pm 0,3$ eV [73].

3 - Modèles de fluage existants applicables ou non

Les expériences que nous venons de décrire et d'analyser au cours de cette étude, nous amènent à la conclusion que la déformation en fluage du chlorure de sodium à haute température est due au glissement des dislocations coin $\langle 110 \rangle$ sur les plans (110) et contrôlée par la montée de ces mêmes dislocations. La montée est elle-même gouvernée par la diffusion des lacunes et des paires de lacunes et leur absorption aux divers types de crans des dislocations.

La vitesse de déformation peut se mettre sous la forme $\dot{\epsilon} \propto \sigma^{4,2}$ et il se développe une sous structure très caractéristique dépendant fortement de la contrainte.

Tous ces résultats sont retrouvés de façon assez générale pour le fluage de nombreux solides, mais nous pouvons cependant en utiliser quelques uns pour rejeter dès l'abord certains modèles qui ne peuvent évidemment s'appliquer ici.

Nous pouvons ainsi éliminer le modèle de montée pure de NABARRO [5] puisque dans ce cas la déformation n'est pas due au glissement, ce qui est contraire à nos expériences.

Le modèle de trainage de crans sur les dislocations vis, dû à NIX et BARRETT [6] est fort contesté [2] [7] et de plus ne rend pas compte de nos expériences puisque nous avons attribué aux dislocations coin pratiquement toute la déformation.

Il reste le modèle de WEERTMAN [7] qui attribue la déformation au glissement des dislocations coin ; les dislocations provenant de sources dans des plans voisins se bloque-

raient mutuellement en multipôles et le glissement ne pourrait se poursuivre que si les multipôles s'éliminent par montée des dislocations les unes vers les autres. On trouve toujours une énergie d'activation égale à celle d'autodiffusion et la vitesse de fluage varie comme la contrainte à la puissance 4,5.

Or, nous avons rendu compte du fluage de Na Cl par le glissement des dislocations coin, l'énergie d'activation de fluage est égale à l'énergie d'activation d'autodiffusion des paires de lacunes et la vitesse de fluage varie comme la contrainte élevée à une puissance comprise entre 4 et 4,5.

On est donc tenté de clore le procès en adoptant le modèle de Weertman pour rendre compte de nos expériences. Cependant, si l'on compare les hypothèses de ce modèle avec nos observations on s'aperçoit qu'un certain nombre de conditions ne sont apparemment pas remplies et d'autre part, que certaines observations ne trouvent pas dans ce modèle une place appropriée à leur importance.

En outre, le seul critère qui permette de distinguer ce modèle des autres modèles où le fluage est contrôlé par la montée est la dépendance de $\dot{\epsilon}$ en $\sigma^{4,5}$; tous les modèles en effet donnent :

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma) \frac{\sigma \Omega}{kT} D$$

où $\frac{\sigma \Omega}{kT} D$ représente la dépendance de la vitesse de montée et $f(\sigma)$ dépend essentiellement de la nature et de la géométrie des obstacles. Comme le calcul de $f(\sigma)$ fait intervenir de nombreuses hypothèses, il n'est sans doute pas impossible de trouver un autre modèle qui donne aussi une dépendance en σ conforme à l'expérience et qui rende mieux compte des observations qualitatives.

Nous allons, dans ce qui suit, rappeler les hypothèses principales du modèle de Weertman en les comparant à nos observations et nous montrerons ensuite que celles-ci s'accordent mieux avec un modèle proposé récemment par BLUM [11] qui donne aussi une dépendance de la contrainte conforme à l'expérience.

- Modèle de Weertman

WEERTMAN part des hypothèses suivantes :

1 - Il existe une densité volumique homogène M de sources de Frank Read actives qui fournissent les dislocations de glissement.

2 - Les boucles provenant de sources dans des plans de glissement voisin interagissent et se bloquent en multipôles qui disparaîtront par montée des dislocations l'une vers l'autre.

Il existe un rayon L identique pour la boucle la plus éloignée de chaque source et un rayon moyen $\frac{L}{2}$ pour toutes les boucles.

3 - Il existe une distance moyenne d entre plans de glissement.

4 - Le nombre de dipôles de chaque côté d'une source est donné par $\frac{L}{\gamma^* d}$
avec $\gamma^* \simeq 6$.

5 - La distance moyenne entre plans de glissement est donnée par

$$d \simeq \frac{\mu b}{\beta^* \sigma} \quad \text{avec } 1 < \beta^* < 2$$

6 - Il y a une source active par volume cylindrique $\pi L^2 d M = 1$.

La densité des sources M est indépendante de σ .

7 - La densité de dislocations moyenne est le produit du nombre de dipôles par source, de la densité volumique de sources et de la longueur moyenne d'une boucle

$$\rho = \frac{L}{\gamma^* d} \times M \times 2 \pi \frac{L}{2} = \frac{\pi L^2 M}{\gamma^* d} = \frac{1}{\gamma^* d^2}$$

8 - Chaque dislocation glisse sur une distance moyenne $\frac{L}{2}$ avant de monter sur une distance moyenne $\frac{d}{2}$. La vitesse moyenne de glissement est reliée à la vitesse moyenne de montée par

$$V_g \simeq \left(\frac{L}{d}\right) V_m$$

9 - Lorsque $L > d$ et que le glissement contribue à la déformation de façon prépondérante, la vitesse de fluage est :

$$\dot{\epsilon} = \gamma \rho b V_g = \frac{\gamma}{\gamma^*} \frac{b}{d^3} \frac{V_m}{(\pi M d)^{1/2}} \quad \text{avec } \gamma \simeq \frac{1}{2} \text{ facteur géométrique}$$

$$V_m = \left(\frac{\beta^* \pi D}{b}\right) \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{1}{\text{Log}\left(\frac{d}{b}\right)}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\gamma \beta^{*4,5} D}{\gamma^* b^{3,5} \log \frac{d}{b}} - \left(\frac{\pi}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{\sigma}{M}\right)^{3,5} \frac{\sigma \Omega}{k T}$$

Cette expression de $\dot{\epsilon}$ donne une dépendance de la contrainte qui s'accorde bien en général avec les expériences mais certaines hypothèses sont sujettes à critique et on peut, en particulier, faire les remarques suivantes :

Il n'est pas évident que les dislocations de glissement proviennent toutes de sources de Frank Read. Les expériences de GEGUZIN sur KCl et NaCl [75] l'amènent à penser qu'il est essentiel pour que le glissement se poursuive que des parois de dislocations se désagrègent par les extrémités et libèrent des dislocations qui glissent jusqu'à leur immobilisation dans d'autres parois. Nous avons effectivement remarqué par figures d'attaques la présence de nombreuses demi-parois dont les dislocations terminales peuvent facilement être arrachées par la contrainte, il a été malheureusement impossible de suivre cette évolution au cours du fluage car on est obligé de cliver l'échantillon pour faire des figures d'attaque.

- L'hypothèse qu'il existe une distance moyenne d entre plans de glissement suppose implicitement que le glissement est homogène et uniformément réparti. Or, nos expériences

nous font plutôt croire qu'il est hétérogène et se produit par "événements" surtout vers les plus basses températures. De plus, on a observé que les plans de glissement sont mal définis et diffus à haute température car les dislocations peuvent monter en même temps qu'elles glissent, ce qui rend difficile de parler d'une distance moyenne d entre plans de glissement.

- L'hypothèse n° 7 amène à la conclusion que la densité de dislocations moyenne varie comme le carré de la contrainte, ce qui n'est pas en accord avec nos expériences (Tableau VI). WEERTMAN prévoit

$$\rho = \frac{\beta^* \sigma^2}{\gamma^* \mu b}$$

en prenant comme lui $\beta^* = 1$ $\gamma^* = 6$

et pour les conditions de nos expériences

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = 10^6 \text{ dynes/cm}^2 \\ b = 4 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ \mu = 6 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2 \text{ à } 730^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

On obtient $\rho \simeq 7 \times 10^7$ dislocations/cm² ce qui est de deux ordres de grandeur supérieur aux densités que nous observons dans ces conditions à l'intérieur des blocs.

De même pour $\sigma = 20 \text{ g/mm}^2$ on obtient $\rho \simeq 2 \times 10^8$ disloc./cm² alors que les figures d'attaque nous donnent à peu près $\rho \sim 10^6$ disloc./cm².

- Enfin, l'objection la plus importante que l'on peut faire au modèle de Weertman dans notre cas est la suivante :

Il paraît peu logique de fonder une explication du fluage sur la disparition d'obstacles hypothétiques (les multipoles) tout au long du parcours des dislocations dans les sous grains, alors qu'il existe une sous-structure caractérisée et nette avec des parois de flexion formant des obstacles que les figures d'attaque nous montrent très difficiles à franchir et dont le modèle ne tient pas compte du tout.

Ceci nous amène à considérer le modèle récent dû à BLUM et qui, lui, tient compte des parois des cellules.

- Modèle de Blum

Ce modèle est basé sur l'idée que la déformation en régime stationnaire d'un cristal pur est contrôlée, non par le glissement mais par l'annihilation des dislocations.

"Il est stupéfiant, remarque BLUM, que l'on ait tenté d'expliquer la déformation en régime stationnaire qui est contrôlée par la diffusion, en termes de glissement contrôlé par la diffusion, tant qu'il n'est pas certain que l'annihilation des dislocations se produirait assez rapidement pour compenser leur production".

Le point de départ de ce modèle est, non pas l'expression courante $\dot{\epsilon} = \rho b v$ mais l'expression alternative [74] :

$$\dot{\epsilon} = L b \dot{\rho}^+$$

où L est la distance moyenne de glissement

$\dot{\rho}^+$ est le taux de production des dislocations

$$\text{En régime stationnaire} \quad \dot{\rho}^+ = \dot{\rho}^-$$

($\dot{\rho}^-$ est le taux d'annihilation des dislocations).

$$\text{On a donc} \quad \dot{\epsilon} = L b \dot{\rho}^-$$

Les hypothèses sont les suivantes :

1 - Les parois de cellules formées pendant le fluage sont les obstacles prépondérants au glissement.

2 - Les dislocations produites dans une cellule s'annihilent avec les dislocations de signe opposé produites dans la cellule voisine. L'annihilation se produit par montée dans l'épaisseur a de la paroi entre les deux cellules.

Le taux d'annihilation $\dot{\rho}^-$ est lié au taux d'annihilation $\dot{\rho}_b^-$ dans le volume $S_v a$ de la paroi.

$$S_v = \text{aire de paroi par unité de volume}$$

$$\dot{\rho}^- = \dot{\rho}_b^- S_v a$$

S_v et L sont reliés géométriquement à N_v le nombre de cellules par unité de volume.

$$S_v = \frac{8}{3} N_v^{1/3}$$

$$L = \frac{1}{2} N_v^{-1/3}$$

$$\text{donc} \quad \dot{\epsilon} = \frac{4}{3} b \dot{\rho}_b^- a$$

$$3 - \text{Si } a > \rho_b^{-1/2}$$

(ρ_b = densité de dislocations dans l'épaisseur effective a de la paroi)

$$\text{On a} \quad \rho_b = \left(\frac{\sigma}{\alpha \mu b} \right)^2 \quad (\alpha = \text{facteur numérique})$$

4 - $\dot{\rho}_b^-$ est proportionnel au taux $\dot{\rho}_{bc}^-$ d'annihilation par montée

$$\dot{\rho}_b^- = f_2 \dot{\rho}_{bc}^- \quad 0 < f_2 < 1$$

$$\text{avec} \quad \dot{\rho}_{bc}^- = \rho_{bc} \frac{V_c}{h}$$

ρ_{bc} = longueur par unité de volume de paroi de dislocations coin de signe opposé, montant l'une vers l'autre
 h = distance moyenne de montée
 V_c = vitesse moyenne de montée

$$h \approx \rho_{bc}^{-1/2}$$

$$V_c = \frac{D}{kT} \frac{k'_1}{h}$$

5 - La longueur ρ_{bc} de dislocation qui monte par unité de volume de paroi est une fraction constante de la longueur totale de dislocations par unité de volume de paroi.

$$\rho_{bc} = f_4 \rho_b \quad 0 < f_4 < 1$$

on en déduit

$$\rho_b^{\circ} = k_2 \rho_b^2$$

avec

$$k_2 = f_2 f_4^2 k'_1 \frac{D}{kT}$$

ce qui revient à exprimer que l'annihilation mutuelle obéit à une cinétique du 2ème ordre.

On en tire :

$$\rho_b^{\circ} = k_3 \sigma^4 \quad \text{avec } k_3 = (\alpha \mu b)^{-4} k_2$$

et

$$\rho_b^{\circ} = k_4 a \sigma^4 \quad k_4 = \frac{4b}{3} k_3$$

On voit donc que ce modèle de déformation contrôlé par l'annihilation dans les parois donne une dépendance de la contrainte en σ^4 ce qui est tout aussi bien en accord avec nos expériences que la dépendance en $\sigma^{4,5}$ du modèle de Weertman puisque notre valeur de l'exposant se situe entre les deux.

Par ailleurs, on remarque que si les parois jouent un rôle important pour l'annihilation des dislocations, la taille L de la sous-structure n'entre pas dans l'expression de la vitesse de fluage.

Nos expériences sont en accord avec ce résultat : on a en effet remarqué que des éprouvettes préfluées à basse température et forte contrainte et possédant une sous-structure de petite taille fluent à haute température et faible contrainte à la même vitesse que les échantillons recuits qui ont une sous-structure bien plus large.

- Ce modèle ne prévoit pas d'augmentation significative de la densité de dislocations dans les sous grains lorsque la contrainte augmente ; sur ce point aussi, il y a accord satisfaisant avec nos résultats expérimentaux.

Enfin, on doit noter que ce modèle ne fait appel à aucune hypothèse qui ne soit facilement acceptable :

- l'hypothèse 1 que les parois sont des obstacles au glissement et sont des puits de dislocations est généralement vérifiée, non seulement par nos expériences, mais encore par celles de HASEGAWA et al. sur le cuivre [60].
- l'hypothèse 3 que les parois ont une épaisseur a supérieure à l'écartement moyen des dislocations dans les parois mérite sans doute un examen un peu plus détaillé.

La contrainte de cisaillement créée par une paroi de flexion où les dislocations sont distantes de D est donnée par [89] :

$$\sigma_{xy} = \frac{2 \pi \mu x}{(1 - \nu) D^2} \exp\left(-\frac{2 \pi x}{D}\right) \cos \frac{2 \pi y}{D}$$

où x est la distance normale à la paroi

et y la distance le long de la paroi à partir d'une dislocation prise comme origine.

On voit que la contrainte varie sinusoïdalement lorsqu'on se déplace le long de la paroi.

La contrainte est donc maximum au droit des dislocations et la valeur de cette contrainte maximum varie avec la distance à la paroi.

$$\sigma_{xy \text{ max}} = \frac{2 \pi \mu b x}{(1 - \nu) D^2} \exp\left(-\frac{2 \pi x}{D}\right)$$

pour $T = 780^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \mu &= 6 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2 \\ \nu &= 0,25 \\ b &= 4 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

on a

$$\sigma_{xy \text{ max}} = 2 \cdot 10^4 \frac{x}{D^2} \exp\left(-\frac{6 x}{D}\right)$$

Pour des angles de désorientation entre sous grains voisins de $10'$ ($D = 330 b$) ou de 1° ($D = 60 b$), ce qui est l'ordre de grandeur des désorientations observées, on a

$$\begin{aligned} \sigma_{xy \text{ } 10'} &= 1,25 \times 10^{14} x \exp(-3,7 \times 10^5 x) \\ \sigma_{xy \text{ } 1^\circ} &= 3,5 \times 10^{15} x \exp(-2,5 \times 10^6 x) \end{aligned}$$

Si on considère que les dislocations de glissement s'immobilisent lorsque la contrainte appliquée est égale à la contrainte interne, on voit (figure 31) que pour des contraintes de 10 g/mm^2 , 20 g/mm^2 ou même 50 g/mm^2 , la distance où les dislocations peuvent s'immobiliser devant la paroi est de l'ordre de D : le champ de contrainte est donc à très faible distance. Cependant, la valeur calculée est la valeur maximum au droit des dislocations, c'est-à-

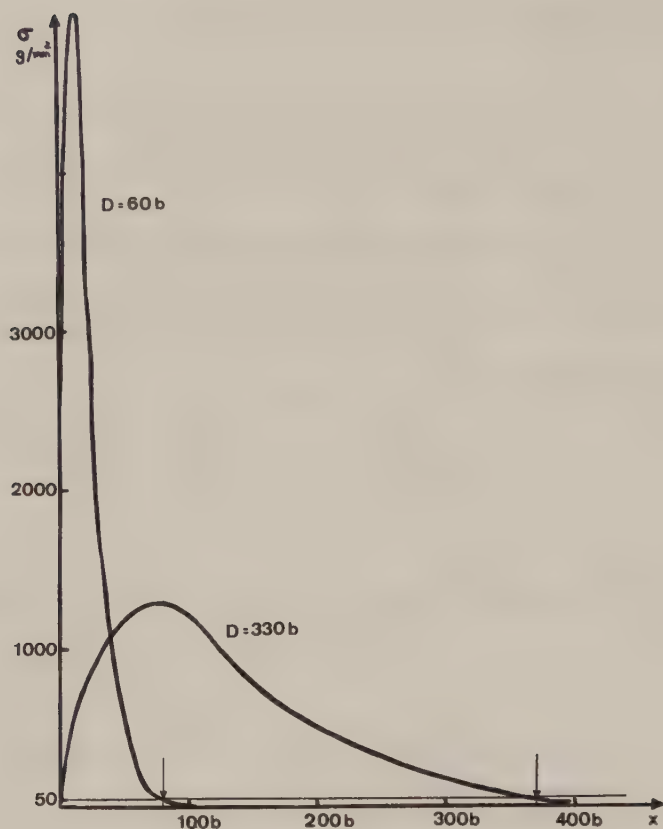


Figure 31 - Champ de contrainte de cisaillement d'une paroi de flexion pour des désorientations différentes :

$$\Theta = 10' \quad (D = 330 b) \quad \text{et} \quad \Theta = 1^\circ \quad (D = 60 b)$$

Les flèches indiquent la distance de la paroi à laquelle la contrainte interne est égale à une contrainte appliquée de 50 g/mm^2 .

dire que les dislocations peuvent s'approcher plus près de la paroi dans les "trous" du champ de contrainte. On peut donc admettre que l'on trouve des dislocations assez rapprochées, de signe opposé dans une tranche d'épaisseur $a = 2 D$ autour de la paroi et que l'on a très vraisemblablement $a > \rho_b^{-1/2}$ dans le cas d'une paroi de flexion.

Enfin les hypothèses 4 et 5 qui aboutissent à trouver une cinétique du deuxième ordre pour l'annihilation des dislocations, sont justifiées par ce résultat plausible.

Il semble donc que nos expériences de fluage sur Na Cl apportent un soutien au modèle de Blum. En effet, l'énergie d'activation et la dépendance de la contrainte sont en bon accord avec ce modèle ; ce critère n'est certes pas très décisif puisque l'accord est aussi bon avec le modèle de Weertman, mais l'important est que le modèle de Blum, même imparfait, rend assez bien compte de nos observations qualitatives et repose sur des hypothèses vraisemblables.

Notons toutefois que, si le modèle de Blum accorde une part très grande au rôle joué par les parois, il ne précise pas comment celles-ci peuvent se former.

Nos observations systématiques de la sous-structure de fluage nous suggèrent le mécanisme suivant :

4 - Mécanisme qualitatif de la formation de la sous-structure

Le mécanisme proposé rend compte des observations qualitatives effectuées (Tableau V), il n'est donc que qualitatif.

Les différentes étapes conduisant à l'établissement du régime stationnaire de fluage pourraient être les suivantes (figure 32) :

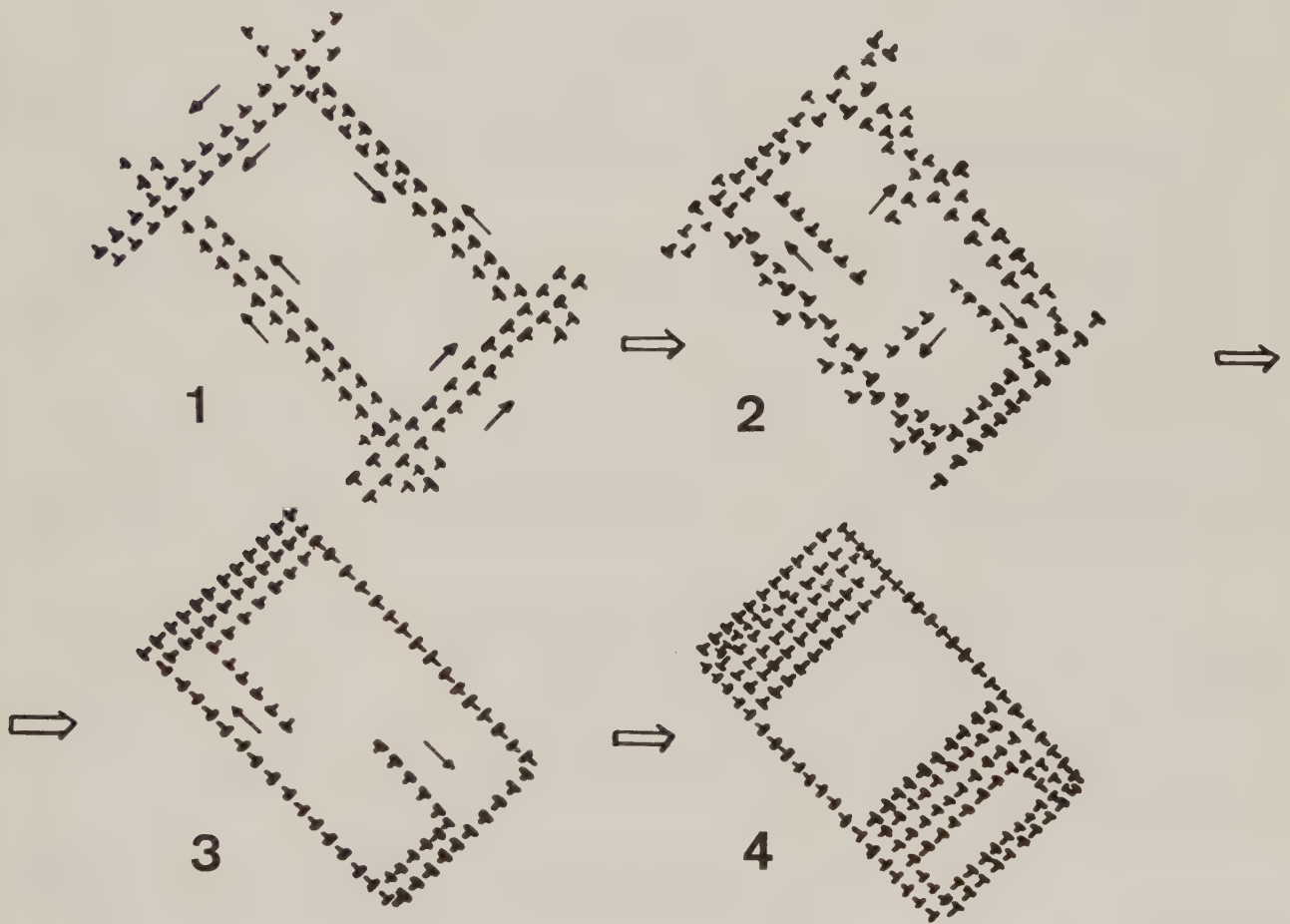


Figure 32 - Formation des bandes de parois en quadrillage .

- 1 - Bandes de glissement
- 2 - Les dislocations arrêtées par les bandes de glissement se mettent en parois
- 3 - Les dislocations glissant dans la longueur des blocs s'arrêtent sur les parois et se réarrangent par montée
- 4 - Sous-structure quadrillée et bandes de parois.

1 - Au départ, on a dans les monocristaux une sous-structure de recuit avec des sous grains de grande taille ($d \simeq 1, \text{mm}$) et peu de dislocations dans les blocs.

2 - On applique la contrainte σ_{app} à une température $T \gg 0,5 T_f$. Immédiatement, le glissement se déclenche sur les deux systèmes symétriques en bandes de glissement discrètes (G).

3 - Comme l'ont observé DAVIDGE et PRATT [52] lors d'essais de compression à température ambiante, les bandes de glissement d'un système gênent les dislocations de l'autre système qui viennent s'y bloquer, formant des parois de flexion d'abord diffuses (D) orientées comme les bandes de glissement dans les directions $\langle 110 \rangle$.

4 - Ces parois diffuses se nourrissent, s'affinent et forment des parois de flexion nettes. Ce processus est aidé par la polygonisation de glissement qui n'est pas négligeable. On obtient ainsi sur l'emplacement des bandes de glissement (G), des bandes de longs sous grains étroits (B) qui enferment parfois des dislocations jusqu'à leur polygonisation complète. Ceci peut se passer très vite, en quelques minutes à haute température.

On note que si la température ou la contrainte sont assez fortes il peut déjà y avoir montée pendant le glissement, les bandes de glissement ne sont plus localisées et discrètes et on passera directement du stade (D) au stade de polygonisation équiaxe (E) sans passer par le stade (B).

5 - Les bandes de sous grains orthogonales constituent les parois de blocs rectangulaires (Q), elles sont imperméables aux dislocations et canalisent le glissement dans le sens de la longueur.

6 - Les dislocations coin qui parcourent la longueur d'un bloc rectangulaire viennent s'empiler en fin de course sur les bandes (B) ou les parois de blocs et se réarrangent par montée (contrôlée évidemment par la diffusion) en parois de flexion alignées perpendiculairement, c'est-à-dire parallèlement à la largeur du bloc, devant (B), ce qui contribue évidemment à élargir les bandes.

Pendant cette étape, caractéristique de la formation de la sous-structure, c'est-à-dire du fluage primaire, on assiste à la diminution de la longueur libre pour le glissement dans les blocs.

7 - Les parois parallèles ainsi formées limitent des blocs orientés à 90° des blocs initiaux, où le glissement va être canalisé dans le sens perpendiculaire et le même processus va se répéter.

8 - On finit par obtenir, suivant la valeur de σ et T , une sous-structure équiaxe (BQ) ou (E) stable pour la contrainte donnée et telle que la contrainte interne σ_i due aux parois et aux dislocations soit égale à la contrainte appliquée. On a alors un régime stationnaire.

9 - Pour que le glissement continue, il faut alors que l'on ait annihilation de dislocations par montée. Il ne suffit pas de franchir les obstacles en route par montée car alors ρ ne diminuerait pas et σ_i non plus, on ne pourrait donc pas engendrer de nouvelles dislocations.

En régime permanent, l'annihilation contrôlée par la montée dans les parois [11] sera telle qu'elle contrebalance la création de dislocations mobiles.

10 - Les dislocations mobiles créées peuvent provenir de sources de Frank Read ou des parois des blocs ou encore de parois de polygonisation à l'intérieur des blocs qui peuvent s'effiloer et se disperser [19] [75].

La sous-structure formée est très stable et sa taille ne dépend que de la contrainte, un séjour prolongé à haute température ne fait qu'augmenter sa désorientation par absorption de dislocations dans les parois.

5 - Réflexions générales sur le fluage des cristaux

Les études de métallurgie physique visant à déterminer les mécanismes détaillés qui régissent le fluage des cristaux à hautes températures se heurtent à une difficulté paradoxale : la simplicité apparente du phénomène.

Il est bien sûr possible, et même souhaitable, d'accumuler des valeurs numériques qui permettent d'écrire des équations d'état empiriques ou d'effectuer des corrélations, mais l'expérimentateur en quête d'un mécanisme spécifique dispose de très peu de grandeurs mesurables ayant un sens physique indiscuté.

Lorsqu'on a mesuré une énergie d'activation apparente et déterminé une loi empirique de dépendance de la contrainte, on a à peu près épuisé le domaine du quantitatif ; il reste alors à choisir un modèle qui reproduira l'équation d'état $\dot{\epsilon} = f(T, \sigma)$ déterminée expérimentalement et on sait bien que les critères utilisés pour le choix de tel ou tel modèle sont très peu sélectifs.

Or, plus on accumule d'expériences de fluage, plus on s'aperçoit qu'il est bien difficile de particulariser le fluage de tel ou tel type de cristal : à quelques détails près, qui ne sont d'ailleurs peut être pas significatifs, il est impossible de percevoir une différence fondamentale entre le fluage à haute température des métaux et celui des cristaux ioniques, des semi-conducteurs ou même des cristaux moléculaires (Tableaux I, II, III) ; on pourrait croire qu'à des températures supérieures à $0,8 T_f$ tous les cristaux sont égaux devant le fluage.

C'est pourquoi, autant que de chercher les particularités du fluage de tel métal ou de telle structure, il peut être intéressant d'adopter l'attitude inverse et en comparant des études descriptives sérieuses de chercher les points significatifs communs au fluage de tous les solides.

Nous allons, en conséquence, passer sommairement en revue quelques expériences récentes bien documentées descriptivement, qui font apparaître certaines caractéristiques indiscutablement générales du fluage à haute température en insistant sur les points qui mériteraient des études plus approfondies.

Nous nous attacherons plus spécialement à des études sur les monocristaux ou les polycristaux à gros grains, d'une part en raison de la faible influence de la taille de grain [2], d'autre part, parce que ce sont les seuls cas où l'on dispose d'une analyse fine à l'échelle de la sous-structure.

1) Le consensus est assez général sur le fait qu'à haute température le fluage est contrôlé par l'autodiffusion. Ceci est vrai pour les métaux [1] [2] [7] [53], les cristaux ioni-

ques [28 à 32], les semi-conducteurs [25] [39] [42] et les cristaux moléculaires [45] [46] [47].

Toutefois, certains expérimentateurs ont observé que l'énergie d'activation varie de façon continue avec la température sans qu'on puisse mettre en évidence de palier bien défini. Presque tous les cas rapportés ont trait aux cristaux ioniques [24] [26] [31] [39] et aux cristaux moléculaires [47] et on peut alors très vraisemblablement expliquer cette variation par le fait que les énergies de diffusion des anions et des cations varient beaucoup avec la température et que l'on peut définir différents domaines de diffusion en fonction de la pureté et de la non stoechiométrie (cas des oxydes). Il ne semble donc pas qu'il faille voir là des exceptions, bien que ce point mérite certainement de faire l'objet d'études systématiques, surtout dans le cas des cristaux moléculaires.

En ce qui concerne les métaux, l'absence d'un plateau d'énergie d'activation à haute température a été rapportée, à notre connaissance, seulement pour le magnésium [76], mais ces expériences déjà anciennes ont été effectuées dans des conditions à notre avis assez contestables.

De toute façon, il serait intéressant d'examiner de près les écarts faibles qui existent parfois entre les énergies d'activation de fluage et d'autodiffusion.

Dans le cas du fluage de Na Cl nous avons interprété l'écart de 0,5 eV entre l'énergie d'autodiffusion des lacunes anioniques et l'énergie de fluage par le fait que les lacunes de chlore devaient former des crans positifs ce qui nécessite une énergie de cran et que les paires neutres n'ont pas à fournir cette énergie mais ont une énergie d'autodiffusion supérieure de 0,5 eV. Il est possible que même dans le cas des métaux, l'efficacité des dislocations ne soit pas toujours égale à 1 comme on le suppose couramment et qu'elle varie avec la nature du cristal et la température. Des écarts reproductibles entre les énergies d'activation de fluage et d'autodiffusion sont alors significatifs : c'est ainsi que la différence de 0,4 eV observée dans le cas du fluage de magnésium suivant l'axe C est attribuée à l'énergie de formation des crans qui doivent être créés sur les dislocations C pour qu'elles puissent absorber les lacunes apportées par la diffusion en volume [95].

2) Les autres points communs au fluage des cristaux à haute température sont qualitatifs ou au mieux empiriquement quantitatifs ; ils sont de plus en étroite interaction les uns avec les autres et peuvent difficilement être dissociés.

2.1) Le fluage permanent à vitesse constante est précédé d'un stade transitoire (primaire) de fluage plus ou moins rapidement décéléré.

2.2) Au cours du fluage primaire, s'établit par montée une sous-structure stable de sous grains séparés par des parois de dislocation. Cette sous-structure ne change plus au cours du fluage permanent, à l'équilibre elle est caractéristique des conditions de fluage et ne dépend pas de l'histoire de l'éprouvette ; elle est typiquement formée de bandes de parois de flexion alignées dans les directions des bandes de glissement ce qui peut conduire suivant la géométrie du glissement à divers types de quadrillages (Tableau VII).

2.3) La dimension moyenne des blocs d ne dépend pratiquement pas de la température mais varie fortement avec la contrainte σ .

TABLEAU VII

Cristal	n	σd	Sous-structure	Références
Na Cl (P)	5	30 μb	Blocs rectangulaires	Burke (1968) [18]
Na Cl (M)	4	200 μb		Schuh et al. (1970) [19]
Na Cl (M)	4, 2	50 μb	Blocs rectangulaires Bandes de parois	Présente étude
Li F (M)	4	60 μb	Blocs rectangulaires, Bandes	Cropper (1971) [24]
Ti O ₂ (M)	2		Parois parallèles	Hirthe et al. (1963) [35]
Mo (M)	7, 2		Blocs rectangulaires Bandes de parois	Clauer et al. (1970) [53]
Fe 3 Si (P)		25 μb	Parois parallèles	Barrett et al. (1966) [62]
Cu 7 Al (M)			Bandes	Nielsen et al. (1968) [64]
Cu (M)			Bandes	Gupta et al. (1967) [63]
Cu (M)			Bandes et cellules alternées	Hasegawa et al. (1970) [59] [60] [61]
Compilation		~ 100 μb		Weertman [7]
Compilation		~ 20 μb		Bird et al. [1]

On a :
$$d = K \frac{\mu b}{\sigma}$$

Le coefficient K variant suivant les cristaux et les expérimentateurs. Typiquement $25 < K < 200$ (Tableau VII).

2.4) Pendant le fluage permanent, la vitesse de fluage augmente fortement avec la contrainte.

La plupart des expérimentateurs tracent une courbe $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ (nous nous sommes conformés à cette habitude pour pouvoir comparer nos résultats à ceux déjà publiés dans la littérature). Ils trouvent presque tous des droites de pente comprises entre 1 et 8, avec une accumulation vers la médiane c'est-à-dire 4,5, et en déduisent que $\dot{\epsilon}$ varie suivant une loi puissance en fonction de σ . Il n'y a évidemment là rien de très étonnant compte tenu de l'aptitude bien connue du diagramme $\log - \log$ à fournir une droite, surtout lorsque la dispersion expérimentale est loin d'être nulle. Il suffit ensuite de rendre compte de l'exposant trouvé au moyen d'un modèle suffisamment riche en paramètres interdépendants.

Ceux des rares auteurs qui ne trouvent pas une loi puissance trouvent une loi exponentielle ou en sinus hyperbolique, mais ceci est en général justifié par le désir de confirmer un modèle établi à priori [22].

D'un point de vue pragmatique, le seul point expérimentalement certain est que la vitesse de fluage augmente rapidement avec la contrainte et ceci n'a pas de quoi surprendre étant donné que le fluage met en jeu les mouvements conservatifs et non conservatifs des dislocations qui dépendent l'un comme l'autre de la contrainte.

Quel que soit le modèle de fluage contrôlé par la montée, on doit en effet obtenir une expression de la forme

$$\dot{\epsilon} = A f(\sigma) \frac{\sigma \Omega}{k T} D$$

au moins pour les faibles contraintes.

Il y a donc une dépendance de σ par l'intermédiaire d'un terme linéaire $\frac{\sigma \Omega}{k T}$ qui correspond à l'influence de la contrainte sur la vitesse de montée et d'une fonction $f(\sigma)$ qui dépend des conditions aux limites géométriques du modèle, et qui se ramène généralement à une fonction puissance d'exposant m . C'est ainsi que pour le fluage HERRING NABARRO [3] $m = 0$, pour le modèle de NABARRO [5] $m = 2$, pour le modèle de BLUM [11] $m = 3$ et pour celui de WEERTMAN [7] $m = 3,5$.

Cependant, la contrainte qui agit sur les dislocations est une contrainte effective qui dépend de la contrainte appliquée et des contraintes internes engendrées par les autres dislocations [96], les parois, etc...

L'idée qui vient donc à l'esprit est que la contrainte interne dépend de la sous-structure.

MUKHERJEE, BIRD et DORN [2] ont fort justement fait remarquer qu'il n'était pas réaliste de croire que le fluage à haute température pouvait être complètement décrit en termes de mécanismes de dislocations et que le rôle de la sous-structure était très important.

A ce point, on est confronté par un problème de type byzantin :

Il est certain que les parois de la sous-structure jouent un rôle important comme siège de l'annihilation des dislocations mais il reste à étudier le rôle de la configuration géométrique de la sous-structure (taille et forme des blocs) ; or, celle-ci détermine-t-elle le mécanisme de dislocations ou bien en est-elle un sous-produit, la signature en quelque sorte ?

Dans le premier cas, la configuration de la sous-structure, formée au cours du fluage primaire et dépendant des systèmes de glissement, finirait par imposer sa loi au fluage secondaire en réglant la longueur utile de glissement dans les blocs, les contraintes internes, la longueur d'empilements éventuels, la répartition des sources et puits de lacune et aussi les conditions de la production et de l'annihilation des dislocations par les parois. La variation de la vitesse de fluage en fonction de σ dépendrait alors de la taille de la sous-structure qui est déjà fixée au début du fluage secondaire en fonction de la contrainte et dans ce cas la taille de la sous-structure devrait entrer dans les équations du modèle.

Dans le cas contraire, la taille de la sous-structure et la vitesse de fluage dépendraient toutes deux de la contrainte de façon concomitante.

Le même mécanisme de dislocations réglant le fluage secondaire réglerait le fluage primaire et la dépendance de σ serait en quelque sorte intrinsèque au mécanisme. L'étude de la sous-structure en tant que sous-produit du mécanisme aurait alors un intérêt de nature quasi-archéologique et devrait permettre de reconstituer des mécanismes d'après leurs traces.

Nos expériences sur le fluage du chlorure de sodium viennent plutôt à l'appui de ce dernier point de vue qui est compatible avec un modèle de fluage où la vitesse de déformation est contrôlée non par la vitesse de glissement des dislocations dans les sous grains mais par leur taux d'annihilation dans les parois de la sous-structure. Celles-ci jouent alors un rôle capital dans le fluage en étant le siège des réactions d'annihilation (contrôlées par la montée) mais la taille des sous grains, qui d'ailleurs ne varie plus pendant le fluage secondaire, ne jouerait aucun rôle.

L'étude systématique de l'établissement de la sous-structure et sa description (parois de flexion, torsion, désorientation, etc..) est cependant très précieuse car elle permet de juger de la validité des hypothèses de la partie géométrique du modèle qui aboutit à la détermination de la fonction $f(\sigma)$ et en définitive de la variation de la vitesse de fluage avec la contrainte.

La compréhension détaillée du fluage dans les solides passe donc par l'étude qualitative de la répartition des dislocations et de la sous-structure par tous les moyens disponibles (figures d'attaque, Berg-Barrett, microscopie électronique). Seule cette étude peut permettre d'évaluer le rôle des parois dans l'immobilisation et l'annihilation des dislocations et de rendre compte, qualitativement au moins du rôle de certains paramètres comme l'énergie de faute d'empilement dans les métaux.

On peut ainsi en conduisant des investigations de ce type sur de nombreux types de cristaux (métaux, solides ioniques, covalents ou moléculaires) espérer que l'on arrivera à un modèle du fluage qui rende compte à la fois du caractère général de ce phénomène et des particularités liées à chaque structure.

Certaines études récentes [53] [59] [60] [61] reflètent un point de vue analogue.

CONCLUSION

Les résultats des expériences de fluage de monocristaux de chlorure de sodium en compression suivant $[001]$ à des températures supérieures à $0,7 T_f$ amènent aux conclusions suivantes :

1 - Lorsque le glissement se produit en duplex sur deux systèmes symétriquement orientés par rapport à l'axe de compression, le fluage en compression de monocristaux donne des résultats aussi dignes de confiance que le fluage en traction et ne représente pas un pis-aller.

2 - Pratiquement toute la déformation est attribuable au glissement des dislocations coin $\{110\} \langle 110 \rangle$.

3 - Le fluage des monocristaux de Na Cl est parabolique au début et devient pratiquement quasi-stationnaire.

4 - L'énergie d'activation de fluage pour $T > 0,95 T_f$ est $Q_f = 2,6 \pm 0,1$ eV. Elle est indépendante de la contrainte dans le domaine observé et de la pureté du cristal. Le fluage est contrôlé par la montée des dislocations et on pense que celle-ci est elle-même contrôlée par l'absorption aux crans neutres de paires neutres et des lacunes de chlore avec dans ce dernier cas, dépense de l'énergie de formation de cran positif.

5 - La vitesse de fluage augmente fortement avec la contrainte. Il est possible d'ajuster formellement sa variation à une loi du type $\dot{\epsilon} = A \sigma^{4,2}$.

6 - La vitesse de fluage ne dépend pas de l'histoire de l'éprouvette ; un préfluage à contrainte différente n'affecte pas la vitesse.

7 - Une sous-structure se développe rapidement au cours du fluage primaire. Des parois de flexion se forment sur le site des bandes de glissement des dislocations coin. On arrive à une structure à blocs rectangulaires limités par des bandes orthogonales de sous-grains fins et allongés.

La désorientation des blocs croît avec la contrainte et avec le temps de maintien en température.

8 - La dimension moyenne des sous grains d varie avec la contrainte σ suivant la loi empirique $d \simeq \frac{50 \mu b}{\sigma}$.

9 - Les parois jouent un rôle très important dans l'immobilisation et sans doute l'annihilation des dislocations.

10 - Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus sur le fluage des métaux et des autres structures, ce qui confirme que les lois de fluage sont probablement très générales.

11 - On peut rendre compte de nos résultats par un modèle de fluage contrôlé par l'annihilation des dislocations dans les parois (Modèle de Blum).

12 - Un certain nombre de voies de recherche paraissent fructueuses pour la compréhension du fluage à haute température :

- . Etude physique du fluage des cristaux de structure très variées, de cristaux moléculaires et de verres pour établir sûrement les paramètres généraux du fluage.

- . Etude systématique le cas échéant de la variation de l'énergie d'activation avec la température, la pureté et la non stoechiométrie.

- . Etude systématique des écarts de l'énergie d'activation de fluage avec l'énergie d'autodiffusion, en liaison avec des études sur l'efficacité des dislocations comme sources et puits de lacunes.

- . Etude systématique par figures d'attaque, Berg-Barrett, et si possible microscopie électronique par transmission de l'évolution en fonction du temps de la sous-structure au cours du fluage primaire.

Description de cette sous-structure en fonction de la contrainte et des systèmes de glissement possibles.

Etude du rôle des parois comme obstacles au glissement et puits de dislocations.

- . Enfin, il serait certainement intéressant de porter davantage d'attention théorique et expérimentale aux mécanismes de production des dislocations par les parois et à l'immobilisation et l'annihilation des dislocations aux sous-joints.

ANNEXE

LA DIFFUSION DANS LE CHLORURE DE SODIUM

Pour la diffusion dans la structure NaCl, il faut considérer deux espèces : le cation et l'anion qui diffusent chacun dans leur sous-réseau respectif par un mécanisme lacunaire [77] [78].

Il existe donc dans NaCl un coefficient de diffusion de l'anion chlore Cl^- et un coefficient de diffusion de cation sodium Na^+ . Les défauts lacunaires responsables de la diffusion de l'anion et du cation sont : les lacunes anioniques chargées positivement L_A , les lacunes cationiques chargées négativement L_C et les paires neutres de lacunes P.

Les lacunes anioniques et cationiques sont formées en nombre égal par l'agitation thermique (défauts de Schottky) et les fractions atomiques de lacunes obéissent à la loi d'action de masse :

$$[L_A][L_C] = \exp\left(-\frac{G_{fs}}{kT}\right)$$

où G_{fs} est l'enthalpie de formation d'une paire de Schottky dissociée.

Lorsque le cristal est pur, la neutralité électrique impose :

$$[L_A] = [L_C] = \exp\left(-\frac{G_{fs}}{2kT}\right)$$

Par contre, la présence d'impuretés aliovalentes entraîne la formation de lacunes pour conserver la neutralité électrique. Les impuretés principales étant cationiques divalentes (Ca^{++} , Sr^{++} ...) entraînent donc la formation de lacunes cationiques.

Si la concentration d'impuretés C est assez élevée, elle peut fixer la concentration de lacunes cationiques à $[L_C] = C$.

Lorsque la concentration de lacunes thermiques est négligeable devant C

on a alors

$$[L_C] = C$$

$$[L_A] = \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{G_{fs}}{kT}\right)$$

Ceci entraîne l'existence de plusieurs domaines de diffusion dans les cristaux ioniques de type Na Cl, où la concentration de cations divalents n'est jamais rigoureusement nulle.

Domaine intrinsèque : à haute température, la concentration de lacunes introduites pour compenser la charge excédentaire des impuretés divalentes est négligeables devant les lacunes thermiques. Ce domaine peut donc ne pas exister.

L'enthalpie libre d'activation de diffusion pour les anions et cations par lacunes est :

$$G_{A_i} = G_{m_A} + \frac{G_{fs}}{2}$$

$$G_{C_i} = G_{m_c} + \frac{G_{fs}}{2}$$

où G_{m_A} et G_{m_c} sont les enthalpies libres de migration des lacunes.

Domaine extrinsèque : en dessous d'une température de transition qui est d'autant plus basse que le cristal est pur, la concentration de lacunes cationiques est fixée à $[L_C] = C$ par les impuretés divalentes.

Les enthalpies libres de diffusion par lacunes sont alors :

$$G_{A_e} = G_{m_A} + G_{fs}$$

$$G_{C_e} = G_{m_C}$$

Pour des températures inférieures ou des concentrations en impuretés divalentes plus fortes, il peut exister d'autres domaines caractérisés par l'association de lacunes cationiques avec les impuretés ou même par la précipitation des impuretés.

Quel que soit le domaine envisagé (intrinsèque ou extrinsèque) les cations ou les anions peuvent aussi être transportés par des paires neutres de lacunes formées par l'association d'une lacune cationique sur des sites voisins avec une enthalpie libre de liaison G_{lP} .

La concentration de paires est donnée par :

$$[P] = \exp \left(- \frac{G_{fP}}{kT} \right)$$

$$G_{fP} = G_{fs} - G_{lP}$$

Cette concentration ne dépend donc que de la température et non de la concentration en impuretés aliovalentes puisque la paire est neutre.

Les paires se déplacent par réorientations répétées, provoquées alternativement par des sauts de cations et d'anions dans la paire.

La contribution des paires neutres au transport des anions et cations s'ajoute à celle des lacunes, de façon d'autant plus sensible que la température est élevée, avec une enthalpie libre d'activation de diffusion

$$G_P = G_{m_P} + G_{f_P}$$

Les tableaux I, II donnent les facteurs de fréquence D_D (comprenant le terme entropique) et les valeurs des enthalpies d'activation de diffusion par lacunes et paires neutres de l'ion Cl^- et de l'ion Na^+ dans $NaCl$.

Le tableau III donne les valeurs mesurées et calculées des enthalpies d'activation de formation et migration des défauts.

On voit (Tableaux I, II) que le coefficient de diffusion de Cl^- ou Na^+ par lacunes diffère légèrement du coefficient d'autodiffusion mesuré par traceur puisqu'il entre dans celui-ci une contribution non négligeable des paires neutres.

On peut remarquer que lorsqu'un cristal est dopé par des cations divalents, la concentration de lacunes cationiques augmente considérablement et celle de lacunes anioniques Cl^- devient négligeable. Le transport de chlore se fait alors, dans le domaine extrinsèque, presque uniquement par paires et l'énergie d'activation trouvée pour l'autodiffusion est égale à l'énergie d'activation de la diffusion des paires neutres.

Dans l'ensemble :

Les énergies d'activation d'autodiffusion du chlore et du sodium par lacunes sont pratiquement égales et voisines de 2 eV. Par contre, l'énergie d'activation d'autodiffusion du chlore et du sodium par paires neutres est égale en moyenne à 2,5 eV.

TABLEAU A-I
Autodiffusion de l'ion chlore

T °C	D _{Cl-}		D _{Lac.}		D _{Pair.}		Références
	D _O cm ² .s ⁻¹	H eV	D _O	H _{Lac.}	D _O	H _{Pair.}	
520 - 740	56,6	2,12		2,12		2,49	Laurance (1960) (dopé Ca ⁺⁺) [79]
585 - 730	1 280	2,49			990	2,50	Fuller et al. (1967) [80]
500 - 700		2,16	22 1,1	2,07 1,92	363	2,37	Barr et al. (1965) [68]
500 - 750	61 15 000	2,14 2,69				2,38	(dopé Cd ⁺⁺) [68] Benière et al. (1968) [81] (dopé Sr ⁺⁺) [81]

TABLEAU A-II
Autodiffusion de l'ion sodium

T °C	D _{Na+}		D _{Lac.}		D _{Pair.}		Références
	D _O	H	D _O	H _{Lac.}	D _O	H _{Pair.}	
640 - 790	620	2,21	32	2,00	1,1 x 10 ⁵	2,75	Nelson et al. (1968) [82]
590 - 690	3,2	1,78					Downing et al. (1970) [83]
640 - 790	790	2,23	182	2,10	1 130	2,35	Nelson et al. (1970) [69]
400 - 730	33,16	1,975	29,51	1,97	5 200	2,63	Bénrière et al. (1970) [72]

TABEAU A-III
Enthalpies d'activation dans NaCl

Nature de l'enthalpie	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	Référence
Formation de :			
Défaut de Schottky : H_{fs}	2, 18 - 2, 38 2, 50		Barr et al. (1970) [77] Bénière et al. (1970) [72]
Migration de la lacune $Na^+ : H_m Na^+$	0, 66 - 0, 76 0, 72	2, 43	Tharmalingam (1971) [85] Barr et al. (1970) [77]
Migration de la lacune $Cl^- : H_m Cl^-$	0, 9 - 1, 1 0, 86		Bénière et al. (1970) [72] Barr et al. (1970) [77]
Formation de paire : H_{fp}	1, 30		Bénière et al. (1970) [72] Economou et al. (1964) [84]
Liaison de paire : H_{LP}		1, 27 0, 60 0, 44 1, 46	Tharmalingam et al. (1961) [86] Tosi et al. (1958) [87] Kurosawa (1962) [88] Tharmalingam et al. (1961) [86]
Réorientation de paire par saut de Na^+ Réorientation de paire par saut de Cl^-	1, 25		Economou et al. (1964) [84] Tharmalingam et al. (1961) [86]

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.E. BIRD, A.K. MUKHERJEE, J.E. DORN
Rapport UCRL-19056
Conference on Quantitative Relation between Properties and Microstructure
(Haifa, 1969).
- [2] A.K. MUKHERJEE, J.E. BIRD, J.E. DORN
Trans. ASM 62, 155 (1969).
- [3] C. HERRING
J. Appl. Phys. 21, 437 (1950).
- [4] J. FRIEDEL
Dislocations, Pergamon Press, 1964.
- [5] F.R.N. NABARRO
Phil. Mag. 16, 231 (1967).
- [6] W.D. NIX, C.R. BARRETT
Acta Met. 13, 1247 (1965).
- [7] J. WEERTMAN
Trans. A.S.M. 61, 681 (1968).
- [8] R.W. CHRISTY
J. Appl. Phys. 30, 760 (1959).
- [9] R. CHANG
in The Physics and Chemistry of Ceramics, Gordon et Breach, 1963.

- [10] R.W. BAILEY
J. Inst. Met. 35, 27 (1926).
- [11] W. BLUM
Phys. Stat. Sol. (b) 45, 561 (1971).
- [12] R.W. CHRISTY
Acta Met. 4, 441 (1956).
- [13] B. ILSCHNER, B. REPPICH
Phys. Stat. Sol. 3, 2093 (1963).
- [14] Ya. E. GEGUZIN, V.L. RABETS, A.A. CHERNYSHOV
Sov. Phys. Sol. St. 5, 1387 (1964).
- [15] P. LE COMTE
J. of Geology, 73, 469 (1965).
- [16] W.D. KINGERY, E.D. MONTRONE
J. Appl. Phys. 36, 2412 (1965).
- [17] W. BLUM, B. ILSCHNER
Phys. Stat. Sol. 20, 629 (1967).
- [18] P. McL. BURKE
Thèse Stanford U. (1968).
- [19] F. SCHUH, W. BLUM, B. ILSCHNER
Proc. British. Ceram. Soc. n° 15, 143 (Janv. 1970).
- [20] V.I. BETEKHTIN, A.N. BAKHTIBAEV
Sov. Phys. Sol. St. 12, 338 (1970).
- [21] N.L. CARTER, H.C. HEARD
American J. of Science, 269, 193 (1970).
- [22] R.W. CHRISTY
Acta Met. 2, 284 (1954).
- [23] D.R. CROPPER, T.G. LANGDON
Phil. Mag. 18, 1181 (1968).

- [24] D. R. CROPPER
Thèse U. of Calif. Berkeley (1971).
- [25] D. BROWN, G. CHAUDHRI, P. FELTHAM
Phil. Mag. 24, 213 (1971).
- [26] W. A. COGHLAN, R. A. MENEZES, W. D. NIX
Phil. Mag. 23, 1515 (1971).
- [27] R. CHANG
J. Appl. Phys. 31, 484 (1960).
- [28] R. R. VANDERWOORT, W. L. BARMORE
J. Am. Ceram. Soc. 46, 180 (1963).
- [29] W. L. BARMORE, R. R. VANDERWOORT
J. Am. Ceram. Soc. 48, 499 (1965).
- [30] B. ILSCHNER, B. REPPICH, E. REICKE
Disc. Farad. Soc. 38, 243 (1964).
- [31] T. VASILOS, J. MITCHELL, R. M. SPRIGGS
J. Am. Ceram. Soc. 47, 203 (1964).
- [32] R. L. CUMMEROW
J. Appl. Phys. 34, 1724 (1963).
- [33] W. S. ROTHWELL, A. S. NEIMAN
J. Appl. Phys. 36, 2309 (1965).
- [34] T. G. LANGDON, J. A. PASK
Acta Met. 18, 505 (1970).
- [35] W. M. HIRTHER, J. O. BRITTAIN
J. Am. Ceram. Soc. 46, 411 (1963).
- [36] N. E. FARB, O. W. JOHNSON, P. GIBBS
J. Appl. Phys. 36, 1746 (1965).
- [37] W. M. ARMSTRONG, A. R. CAUSEY, W. R. STURROCK
J. Nucl. Mat. 19, 42 (1966).

- [38] W. M. ARMSTRONG, W. R. IRVINE
J. Nucl. Mat. 9, 121 (1963).
- [39] M. S. SELTZER
Trans. AIME 239, 650 (1967).
- [40] M. S. SELTZER
Trans. AIME 242, 1456 (1968).
- [41] M. M. MYSHLYAEV, I. I. KHODOS
Phys. Stat. Sol. 43, 83 (1971).
- [42] B. REPPICH, P. HAASEN, B. ILSCHNER
Acta Met. 12, 1283 (1964).
- [43] M. M. MYSHLYAEV, V. I. NIKITENKO, V. I. NESTERENKO
Phys. Stat. Sol. 36, 89 (1962).
- [44] D. TABOR, J. E. F. WALKER
Nature 228, 137 (10 Oct. 1970).
- [45] N. T. CORKE, H. A. RESING, J. N. SHERWOOD
Phys. Rev. Lett. 20, 1227 (c) (1968).
- [46] H. M. HAWTHORNE, J. N. SHERWOOD
Trans. Farad. Soc. 66, 1783, 1792, 1799 (1970).
- [47] M. BEYELER, D. LAZARUS
Z. Naturforsch. 26 a, 291 (1971).
- [48] F. BENIERE
Thèse, Paris (1970).
- [49] Y. ADDA, J. PHILIBERT
La Diffusion dans les solides, p. 157, P. U. F., Paris (1966).
- [50] S. MENDELSON
J. Appl. Phys. 32, 1579 (1961).
- [51] J. B. NEWKIRK
Trans. AIME 215, 483 (1959).

- [52] R.W. DAVIDGE, P.L. PRATT
Phys. Stat. Sol. 6, 759 (1964).
- [53] A.H. CLAUER, B.A. WILCOX, J.P. HIRTH
Acta Met. 18, 367, 381 (1970).
- [54] M.V. KLASSEN - NEKLYUDOVA
Zh. Russk. Fiziko-khim. Obshch. 59, 509 (1927).
- [55] V.Z. BENGUS
Phys. Stat. Sol. 14, 215 (1966).
- [56] S.M. KOMNIK, V.Z. BENGUS, E.D. LYAK
Phys. Stat. Sol. 19, 533 (1967).
- [57] N. BALASUBRAMANIAN, J.C.M. LI
J. Mat. Sci. 5, 434 (1970).
- [58] A.G. EVANS, R.D. RAWLINGS
Phys. Stat. Sol. 34, 9 (1969).
- [59] T. HASEGAWA, H. SATO, S. KARASHIMA
Trans. Jap. Inst. Met. 11, 94 (1970).
- [60] T. HASEGAWA, R. HASEGAWA, S. KARASHIMA
Trans. Jap. Inst. Met. 11, 101 (1970).
- [61] T. HASEGAWA, S. KARASHIMA, R. HASEGAWA
Met. Trans. 2, 1449 (1971).
- [62] C.R. BARRETT, W.D. NIX, O.D. SHERBY
Trans. A.S.M. 59, 3 (1966).
- [63] V.P. GUPTA, P.R. STRUTT
Can. J. Phys. 45, 1213 (1967).
- [64] E.J. NIELSEN, P.R. STRUTT
Trans. AIME 242, 2245 (1968).
- [65] O.D. SLAGLE, H.A. MCKINSTRY
J. Appl. Phys. 38, 437 (1967).

- [66] S. MENDELSON
J. Appl. Phys. 33, 2175 (1962).
- [67] G. EDELIN
Phil. Mag. 23, 1547 (1971).
- [68] L.W. BARR, J.A. MORRISON, P.A. SCHROEDER
J. Appl. Phys. 36, 624 (1965).
- [69] V.C. NELSON, R.J. FRIAUF
J. Phys. Chem. Sol., 31, 825 (1970).
- [70] J.D. ESHELBY, C.W. NEWHEY, P.L. PRATT, A.B. LIDIARD
Phil. Mag. 3, 75 (1958).
- [71] R.W. DAVIDGE
Phil. Mag. 8, 1369 (1963).
- [72] F. BENIERE, M. BENIERE, M. CHEMLA
J. Phys. Chem. Sol. 31, 1205 (1970).
- [73] H. MATZKE
J. Phys. Chem. Sol. 32, 437 (1971).
- [74] H. MECKING, K. LÜCKE
Scripta Met. 4, 427 (1970).
- [75] Ya. E. GEGUZIN
Communication personnelle.
- [76] T.A. TROZERA, J. MOTE, J.E. DORN
Trans. ASM 53, 123 (1961).
- [77] L.W. BARR, A.B. LIDIARD
Defects in Ionic Crystals in Physical Chemistry - an advanced Treatise, 10
Academic Press, 1970.
- [78] P. SÜPTITZ, J. TELTOW
Phys. Stat. Sol. 23, 9 (1967).

- [79] N. LAURANCE
Phys. Rev. 120, 57 (1960).
- [80] R.G. FULLER, M.H. REILLY
Phys. Rev. Lett. 19, 113 (1967).
- [81] F. BENIERE, M. CHEMLA
C.R.A.S. Paris, 267, 633 (1968).
- [82] V.C. NELSON, R.J. FRIAUF
1968 Symposium on Color Centers in Alkali Halides. p. 218.
- [83] M.L. DOWNING, R.J. FRIAUF
J. Chem. Sol. 31, 845 (1970).
- [84] N.A. ECONOMOU, P.V. SASTRY
Phys. Stat. Sol. 6, 135 (1964).
- [85] K. THARMALINGAM
Phil. Mag. 24, 359 (1971).
- [86] K. THARMALINGAM, A.B. LIDIARD
Phil. Mag. 6, 1157 (1961).
- [87] M.P. TOSI, P.G. FUMI
Nuovo Cim. 7, 95 (1958).
- [88] T. KUROSAWA
J. Appl. Phys. 33, 320 (1962).
- [89] J. LOTHE, J.P. HIRTH
Theory of Dislocations. McGraw Hill, 1968.
- [90] R. SMOLUCHOWSKI
J. Phys. 27 C3 - 3 (1966).
- [91] R.W. DAVIDGE
Phys. Stat. Sol. 3, 1856 (1963).
- [92] S. AMELINCKX, R. STRUMANE
Acta Met. 8, 312 (1960).

- [93] R. L. BERTOLOTTI, W. D. SCOTT
J. Am. Ceram. Soc. 54, 286 (1971).

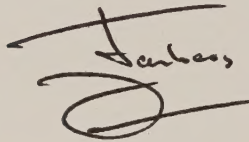
- [94] D. W. LEE, J. S. HAGGERTY
J. Am. Ceram. Soc. 52, 641 (1969).

- [95] G. EDELIN, R. LE HAZIF, J. M. DUPOUY
Mém. Sci. Rev. Metall. LXVIII, 43 (1971).

- [96] J. M. DUPOUY
Phil. Mag. 22, 205 (1970)

Manuscrit reçu le 9 décembre 1971

Vu et approuvé
ORSAY, le 5 novembre 1971
Le Vice-Président du Centre d'Orsay

A handwritten signature in black ink, appearing to be "J. L. L.", written in a cursive style.

